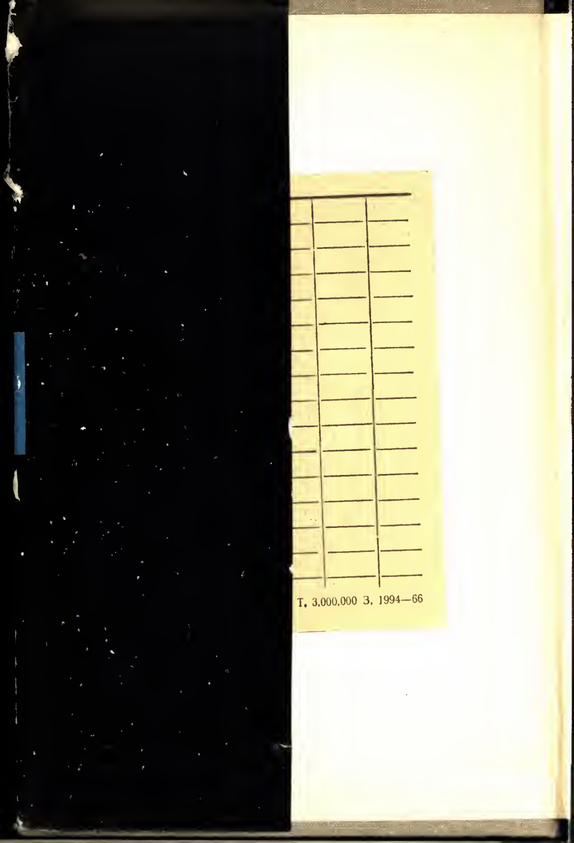
М. М. Дашевский



АЦЕНАФТЕН

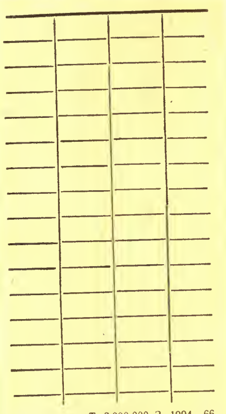



T. 3.000.000 3. 1994—66

М. М. ДАШЕВСКИЙ



АЦЕНАФТЕН


Воск. тип. Т. 3.000.000 З. 1994—66

М. М. Дашевский

АЦЕНАФТЕН

МОСКВА · 1966

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»



УДК 547.678.2
Д 21

Книга посвящена химии аценафтена и его производных. Описаны методы выделения аценафтена из каменноугольной смолы, продукты его дегидрирования (в частности, аценафтилен), окисления, сульфирования, галоидирования, нитрования и др., их физические и химические свойства.

Приведено большое число соединений, представляющих интерес в качестве исходных и промежуточных продуктов в синтезе красителей, лекарственных веществ и полимерных материалов. Широко охвачена литература по 1963 г., посвященная этим соединениям; частично использована литература за 1964 и 1965 гг.

Книга предназначена для химиков-органиков, интересующихся вопросами органического синтеза.



Содержание

Введение

В настоящее время единственным, но достаточно богатым источником получения аценафтена является каменноугольная смола. Содержание аценафтена в ней составляет около 1,2%, т. е. аценафтен занимает четвертое место после нафталина (10—12%), фенантрена (1,2—3,5%) и флуорена (1,0—2,5%).

Основное количество аценафтена содержится в хвостовой части тяжелого масла и в головной части антраценового. Вследствие того что в этих маслах наряду с аценафтеном имеются углеводороды с близкими к аценафтену температурами плавления и кипения, выделение последнего в промышленном масштабе стало возможным лишь с усовершенствованием смолоразгонной техники.

Несмотря на относительно большое содержание аценафтена и сравнительную легкость выделения последнего, его потребление как в Советском Союзе, так и за рубежом незначительно [302], и химическая промышленность не готова принять сегодня аценафтен как сырье.

В то же время методика выделения аценафтена из каменноугольной смолы, благодаря работам П. П. Карпухина, С. М. Григорьева [54, 147, 673, 1319] и их сотрудников, а также трудам работников фенольного завода (Донбасс) разработана достаточно хорошо. Однако имеющиеся возможности используются совершенно недостаточно.

Судя по литературе, за рубежом в последние годы проявляется большой интерес к аценафтилену и нафталевой кислоте в производстве синтетических смол. Оба эти продукта легко доступны и, по нашим исследованиям, получаются с хорошим выходом. В связи с этим они могут быть использованы в очень больших количествах.

В настоящее время как химическое сырье используется примерно лишь $^1/_5$ составных частей каменноугольной смолы, и это количество сможет в ближайшие годы удовлетворить нужды син-

тетической промышленности лишь наполовину. Ряд ценных составных частей смолы, в том числе и аценафтен, теряются безвозвратно, хотя их можно было бы успешно использовать в целом ряде отраслей химической промышленности. Так, аценафтен и его производные могут быть использованы в синтезе высокопрочных красителей, пластических масс, пластификаторов, синтетических волокон, т. е. в таких областях, где потребность в сырье будет постоянно возрастать.

Весьма интересной является также открытая А. А. Шмуком с сотр. замечательная физиологическая активность аценафтена и некоторых его производных по отношению к растительным организмам [485, 639, 680].

Наряду с названными, практическое применение могут найти и некоторые нитро-, амино- и другие производные аценафтена. Все это открывает широкие возможности его использования.

Аценафтен был открыт Бертло в 1866 г. За истекшее столетие изучению аценафтена и его производных посвящено большое количество работ, рассеянных по всем химическим журналам. Думается, что настало время обобщить и систематизировать эту литературу.

Первый обзор по химии аценафтена, опубликованный в 1921 г. [594], слишком краток и устарел. Обзор Шеттле [143] охватывает только окрашенные производные аценафтена и тоже уже устарел. Такими же неполными являются другие обзоры, опубликованные позднее [1062, 1066, 1127, 1137].

В настоящей работе автором сделана попытка дать более широкий обзор современного состояния химии аценафтена, чем это было сделано до сих пор, и показать возможные направления его использования.

Для удобства читателя все упоминающиеся в книге производные аценафтена приведены в едином цифровом обозначении углеродных атомов, предложенном Гребе [23]:

Вторая половина книги представляет собой таблицу, содержащую важнейшие из описанных в литературе производных аценафтена.

Аценафтен

Строение аценафтена

Аценафтен впервые получил Бертло пропусканием паров бензола или нафталина с этиленом или ацетиленом через раскаленную трубку [15, 474, 513, 659, 672, 671]. Им же аценафтен был позже выделен из сырого антрацена [672].

Бертло считал, что аценафтен представляет собой двойное соединение нафталина и ацетилена. В дальнейшем Бертло и Барди описывали его как аналог стирола [4, 16]. Бер и Ван-Дорп впервые окислили аценафтен и, получив дикарбоновую кислоту, приписали аценафтену строение I, а кислоте (которую они назвали нафталевой) ошибочно приписали строение II:

CH_2 — CH_2 → COOH, COOH

I II

Террисе, учитывая, что аценафтен получается из α-этилнафталина, считал, что он является α,β-дериватом нафталина [188].

Принятое в настоящее время строение аценафтена было установлено лишь двадцать лет спустя Бамбергером и Филипом [448]. Они синтезировали 1,8-нафталиндикарбоновую (нафталевую) кислоту по следующей схеме:

NH_2 $\xrightarrow[KCN]{HNO_2}$ COOH $\xrightarrow{HNO_3}$ O_2N COOH →

→ H_2N COOH $\xrightarrow[KCN]{HNO_2}$ CN COOH → HOOC COOH

Синтезированная кислота оказалась идентичной кислоте, полученной окислением аценафтена. Этими синтезами, а также работами Гребе [158, 23] было доказано строение аценафтена как *пери*-производного нафталина.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов аценафтена проведено Прасадом и Суза [252]. Они дают следующие размеры кристаллической ячейки аценафтена (в Å):

$$a = 8{,}31 \qquad в = 14{,}07 \qquad c = 7{,}21 \qquad z = 4$$

Эрлих приводит следующие размеры ячейки [148]:

$$a = 8{,}290 \pm 0{,}004 \qquad в = 14{,}000 \pm 0{,}007$$
$$c = 7{,}225 \pm 0{,}004 \qquad z = 4$$

Несколько иные, но также достаточно близкие размеры установил в своих исследованиях А. И. Китайгородский [206, 554, ср. 799, 1352, 1353]:

$$a = 8{,}32; \qquad в = 13{,}98; \qquad c = 7{,}3; \qquad z = 4$$

Китайгородский считает, что найденные им размеры указывают, во-первых, на плоскостность молекулы аценафтена и, во-вторых, на резко увеличенное расстояние между CH_2-группами. Это расстояние равно 1,64±±0,04, т. е. увеличено по крайней мере на 0,10 Å против расстояния (1,54 Å) для ординарной связи С—С. Это весьма интересное обстоятельство указывает, по мнению Китайгородского, на значительное напряжение валентных связей в молекуле аценафтена.

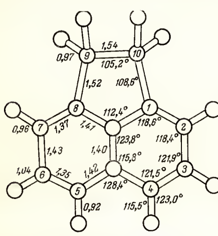


Рис. 1. Длины связей и валентные углы аценафтена [148, 1352, 1353].

Следует отметить, что расстояние между метиленовыми группами, по данным более поздних работ [148, 1308], составляет 1,54 Å. На рис. 1 приведены длины связей и валентные углы аценафтена по Эрлиху [148].

Оптические и другие физические свойства кристаллов аценафтена были предметом исследования многих авторов (см. табл. 3).

Дипольный момент аценафтена равен 0,85 D в бензоле, 0,80 D в четыреххлористом углероде, 0,79 D в диоксане и 0,81 D в газообразном состоянии при 330 °С [1139, 1140].

А. И. Шатенштейн изучал подвижность атомов водорода в С—Н-связи аценафтена по скорости изотопного обмена, который проводился в жидком дейтероаммиаке [498]. По скорости обмена аценафтен стоит впереди нафталина и позади флуорена, *п*-нитротолуола, хинальдина и трифенилметана. При нагревании аценафтена со спиртом (110 °С, 36 *ч*), который содержал 9,1% тяжелого водорода в гидроксильной группе, никакого обмена на дейтерий не происходило [803].

Следует отметить, что в цифровом обозначении углеродных атомов аценафтенового ядра существует большой разнобой. Из-за этого одни и те же соединения описаны как разные изомеры и подчас бывает трудно разобраться, о каком из них идет речь. Так как в структурной формуле аценафтена четко вырисовывается ядро нафталина, а ряд превращений аценафтена сопровождается разрывом пятичленного кольца с образованием соединений, которые должны рассматриваться как производные нафталина, следует считать наиболее удобным обозначение, предложенное Гребе [23]; оно и принято в настоящей работе. Ниже для сравнения приведены и другие, встречающиеся в литературе обозначения:

Обозначение углеродных атомов в аценафтене по Гребе [23]

[903, 1060]

[86]

[119, 130]

829]

[749]

[206]

[826]

Физические свойства аценафтена

Аценафтен кристаллизуется из спирта в виде длинных бесцветных иголок. Т. пл. 95 °С. В литературе приводятся и другие значения т. пл.: 94,1 °С [647]; 96 °С [750]; 96—97 °С [950]. Т. затв. 93,33 °С. Т. кип. 277,5 °С при 760 *мм рт. ст.* [750]. Плотность 1,220 *г/см*^{3}; d_{95}^{95} 1,0687 [563, 133].

В 100 *г* насыщенного при 7 °С раствора в жидком SO_2 содержится 13 *г* аценафтена.

В 1000 *г* водного 25%-ного аммиака при 25 °С растворяется 0,07 *г* аценафтена [645, 653].

Растворимость аценафтена в некоторых органических растворителях [645]

а—*г* аценафтена в 100 *г* растворителя;
в—*г-мол* аценафтена в 100 *г-мол* растворителя.

Растворитель		Растворимость при указанной температуре, °С							
		0	10	20	30	40	50	60	70
CH_3OH	*а*	1,8	1,7	2,25	3,5	6,0	9,0	11,70	14,30
	в	0,39	0,38	0,48	0,72	1,20	1,77	2,35	2,90
C_2H_5OH	*а*	1,9	2,8	4,0	5,6	8,4	13,2	23,2	40,5
	в	0,57	0,84	1,2	1,7	2,60	3,90	7,0	12,50
C_3H_7OH	*а*	2,26	2,4	3,4	4,75	7,10	11,10	19,6	37,00
	в	0,88	1,00	1,35	1,90	2,9	4,40	5,20	16,20
$CHCl_3$	*а*	18,8	24,0	33,0	45,0	60,0	85,0	122,0	—
	в	12,7	16,0	19,5	25,0	32,0	40,0	50,0	—
$C_6H_5CH_3$	*а*	12,4	15,0	20,0	30,0	53,0	85,0	125,0	180
	в	7,9	10,7	14,5	20,5	28,0	35,7	43,5	52,5

В 100 *мл* бензола при 18 °С растворяется 23,2 *г* аценафтена.

В 100 *мл* уксусной кислоты при 18 °С растворяется 3,11 *г* аценафтена.

Давление паров аценафтена при разных температурах приведено в табл. 2. Давление паров аценафтена в высоком вакууме [см. 1063].

ТАБЛИЦА 2

Давление паров аценафтена [647]

Температура °С	Давление паров *мм рт. ст.*	Температура °С	Давление паров *мм рт. ст.*	Температура °С	Давление паров *мм рт. ст.*
140	14,7	200	109,0	250	410,0
150	21,4	210	146,0	260	520,0
160	30,5	220	192,0	270	650,0
170	43,0	230	250,0	280	808,0
180	59,3	240	323,5	290	998,0
190	81,4				

Аценафтен и ряд его производных в настоящее время достаточно широко изучены с помощью современных физических методов исследования.

Основная литература, относящаяся к физическим свойствам аценафтена, представлена в табл. 3.

Физические свойства аценафтена и некоторых его производных

Исследованные свойства	Литература
Размеры молекулы аценафтена и кристаллической ячейки	*206, 252, 502, 503, 524, 554, 730, 779, 799, 896, 1308, 1352, 1353*
Молекулярная рефракция	*402, 505, 526, 551, 855, 860, 878*
Рамаи-спектры	*253, 272, 841, 851, 896*
Ультрафиолетовые спектры	*225, 398, 531, 1008, 1315*
Инфракрасные спектры	*742, 766, 849, 850, 866, 917, 1334*
Магнитные свойства	*261, 563, 829*
Флуоресценция (триболюминесценция)	*263, 270, 492, 514, 527, 568, 861, 869, 879, 880, 969*
Дипольные моменты	*1138—1140*
Действие γ-излучения на аценафтен	*971*
Теплота сгорания	*510, 1064, 1347*
Растворимость аценафтена	*538*

Молекулярные соединения аценафтена

Аценафтен дает ряд стойких молекулярных соединений с ароматическими нитропроизводными. Большое число работ по изучению таких соединений было проведено Н. Н. Ефремовым с сотр. [249]. Ими систематически исследовались методом термического анализа системы различных соединений с углеводородами, в том числе и с аценафтеном. Из ароматических нитросоединений изучены тринитробензол, пикриновая и стифниновая кислоты, тринитротолуол, пикрилхлорид, пикрамид и др. [249]. Из всех изученных углеводородов (нафталин, фенантрен, антрацен, флуорен, ретен и др.) аценафтен занимает первое место по легкости образования молекулярных соединений (как правило, 1 : 1) и дает наиболее резко выраженные характерные трудноплавкие малорастворимые и ярко-окрашенные соединения. Следовательно, аценафтен обладает наибольшей основностью (наибольшей подвижностью π-электронов) по сравнению с другими изученными в этом отношении углеводородами.

Любопытно отметить тот факт, что ряд производных аценафтена (гексабромнафталевый ангидрид, динитронафталевый ангидрид и др.) являются сильными акцепторами электронов и дают стойкие комплексы с аценафтеном и рядом других ароматических углеводородов [741, 1233—1235]. Аценафтен и некоторые

его производные дают окрашенные комплексы с 2,4,7-тринитрофлуореном [1332].

Три- и динитрогалоидзамещенные взаимодействуют с аценафтеном. Галоидзамещенные мононитробензола с аценафтеном не реагируют. *о*-Нитрофенол образует с аценафтеном непрочное соединение 1 : 1; *м*-нитрофенол—соединение 3 : 1. В. М. Кравченко

ТАБЛИЦА 4

Молекулярные соединения аценафтена

Второй компонент	Состав двойных соединений	Температура плавления °C	Литература
Тринитробензол	$C_{12}H_{10} \cdot C_6H_3O_6N_3$	168	*249, 316, 525, 529, 759, 891*
Тринитротолуол	$C_{12}H_{10} \cdot C_7H_5O_6N_3$	109	*516, 529, 640, 759*
2,4-Динитротолуол	$C_{12}H_{10} \cdot C_7H_6O_4N_2$	60	*516, 529*
3,5-Динитро-4-оксибензойная кислота	$C_{12}H_{10} \cdot C_7H_4O_7N_2$	210—211	*517*
2,7-Динитроантрахинон	$C_{12}H_{10} \cdot C_{14}H_8O_4N_2$	227—230	*472*
Пикриновая кислота	$C_{12}H_{10} \cdot C_6H_3O_7N_3$	161—162	*529, 535, 759, 818, 823, 1003*
Стифниновая кислота	$C_{12}H_{10} \cdot C_6H_3O_8N_3$	153—154	*473, 530, 759*
2,4,6-Тринитрокрезол	$C_{12}H_{10} \cdot C_7H_5O_{10}N_3$	117,9	*521, 823*
2,7-Динитрофенантренхинон	$C_{12}H_{10} \cdot C_{14}H_6O_6N_2$	255	*468*
4,5-Динитрофенантренхинон	$C_{12}H_{10} \cdot C_{14}H_6O_6N_2$	165	*468*
Тринитрохинолон	$C_{12}H_{10} \cdot C_9H_4O_7N_4$	180	*543*
Хлоранил	$C_{12}H_{10} \cdot C_6O_2Cl_4$	—	*515*
α-Нафтохинон	$C_{12}H_{10} \cdot C_{10}H_6O_2$	—	*515*
Хромилхлорид	$C_{12}H_{10} \cdot 2CrO_2Cl_2$	—	*277*
Метилхолантрен	$C_{12}H_{10} \cdot C_{24}H_{40}O_4$	175,5—176,5	*490*
Пирен	$2C_{12}H_{10} \cdot C_{16}H_{10}$	68	*910*
3,6-Дихлорфталевый ангидрид	$C_{12}H_{10} \cdot C_8H_2O_3Cl_2$	11—12	*867, 993*
Тетрахлорфталевый ангидрид	$C_{12}H_{10} \cdot C_8O_3Cl_4$	237—240	*993, 934*

и И. С. Пастухова методом термического анализа изучили ряд систем аценафтена с одно-, двух- и трехъядерными ароматическими углеводородами. Этими авторами также дан обзор описанных в литературе двойных систем аценафтена [759, 1045].

В табл. 4 приведены некоторые из описанных в литературе молекулярных соединений аценафтена. См. также [741, 830, 910, 921, 950].

Химические свойства аценафтена

По химическим свойствам аценафтен сходен с нафталином, но значительно реакционноспособнее последнего.

Он легко хлорируется, бромируется, сульфируется, нитруется (см. гл. V, VI, VII и т. д.), причем наиболее уязвимыми являются свободные α-положения. Как и нафталин, аценафтен сульфируется предпочтительно в α-положения (4- и 5-) или β-положения (2- или 7-) в зависимости от температурных условий.

Хромпик разрушает пятичленное кольцо с образованием нафталевой кислоты (см. гл. XIII), а марганцевокислый калий в щелочной среде окисляет аценафтен до гемимеллитовой кислоты [19, 20, 706].

Аценафтен гидрируется ступенчато до тетра- и декагидроаценафтена (см. гл. III). Каталитическое или термическое дегидрирование аценафтена дает аценафтилен (см. гл. IV).

Метиленовые группы легко реагируют с галоидами и алкилнитритами. Аценафтен легко меркурируется в ароматическое ядро ацетатом ртути в растворе уксусной кислоты [283, 617]. С формальдегидом аценафтен конденсируется даже при обыкновенной температуре и образует смолу с т. пл. 126—128 °С, которая содержит мало кислорода [86, 752, 774]. При окислении такой смолы получается трикарбоновая кислота $C_{13}H_8O_6$ с т. пл. 265—268 °С [86, 1196].

С литием аценафтен дает дигидродилитийаценафтен. Условия протекания этой реакции изучали А. Н. Пудовик и А. А. Муратова [144]. Они нашли, что скорость присоединения лития зависит главным образом от растворителя и в меньшей степени—от природы исследованных углеводородов (нафталин, аценафтен, фенантрен). Авторы рекомендуют проводить реакции в 20%-ном эфирном растворе метилаля.

Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн, изучая влияние различных ароматических углеводородов на окисляемость нефтяных масел, обнаружили, что аценафтен в количестве 5—10% сильно тормозит окисление последних, а в количестве 20% практически полностью его приостанавливает [132, 483, 491, 784].

Каллиган с сотр. изучали озонолиз аценафтена [1078]. Ими установлено, что при действии 2 *моль* озона на 1 *моль* аценафте-

на с последующим восстановлением озонида получается 7-формилинданон-1 III и 1-инданон-7-карбоновая кислота IV:

$$\underset{\text{III}}{\text{7-формилинданон-1 (}H_2C{-}CH_2\text{, C=O, CHO)}} \qquad \underset{\text{IV}}{\text{1-инданон-7-карбоновая кислота (}H_2C{-}CH_2\text{, C=O, COOH)}}$$

При нагревании аценафтена с хлористым алюминием образуется желто-зеленое флуоресцирующее масло с т. кип. 195—265 °C [814].

Физиологические свойства аценафтена

Аценафтен обладает довольно сильным физиологическим действием на растительные организмы. Это замечательное свойство аценафтена, впервые открытое А. А. Шмуком, исследовано в ряде работ этого автора [485, 639, 680], Д. Костова [221, 222, 267, 269, 615], М. С. Навашина [679, 681] и др. [210, 224, 486, 487, 500].

Установлено, что первоначальный эффект действия аценафтена на растительные клетки не отличается от известного эффекта, вызываемого такими веществами, как диэтиловый эфир, хлоральгидрат и др. Но в дальнейшем тело растительной клетки, подвергшейся действию аценафтена, разбивается перегородками на части и в каждой такой части обычно оказывается по одному ядру. Таким образом, вместо многоядерных гигантских клеток типа опухолевых, как при действии других веществ, под действием аценафтена возникают гораздо более жизнеспособные одноядерные клетки, различающиеся между собой по составу ядер. При помощи аценафтена оказывается возможным легко и разнообразно изменять хромосомные наборы растений и клеточное деление. Получающиеся под действием аценафтена полиплоиды обладают увеличенным ростом и продуктивностью, а также измененными физиологическими свойствами.

По заключению Д. Костова, изменения в растительных тканях, происходящие под влиянием аценафтена, во всех отношениях сходны с наблюдаемыми в раковых опухолях. Однако аценафтен не является канцерогенным веществом и, вызывая резкое нарушение клеточного деления у растений, в то же время не действует на животные ткани [639]. С другой стороны, такие типичные канцерогенные вещества, как метилхолантрен и бензпирен, по данным А. А. Шмука с сотр., не вызывают нарушения клеточного деления у растений. Существенное отличие действия аценафтена от канцерогенных веществ заключается в том, что последние, вызывая беспорядочный процесс деления ядер и клеток, приводят к образованию злокачественных опухолей и, в конечном итоге,

к гибели организма. А аценафтен, вызывая у растений такое же беспорядочное нарушение процессов деления клеток, образует опухоли, которые, однако, после прекращения действия аценафтена дают начало новым растительным тканям, имеющим хотя и измененное, но здоровое развитие [639].

Достаточно 0,006 *мг* аценафтена на одно зерно пшеницы, чтобы вызвать весьма сильные нарушения процессов деления клеток.

Исследованы также различные производные аценафтена. Большинство из них оказались физиологически неактивными (аценафтенхинон, аценафтенон, 4-нитроаценафтен, 4-аценафтенкарбоновая кислота и др. [639, 224]. Однако многие производные аценафтена проявляют физиологическую активность, например аценафтилен, 4-хлораценафтен [210], 2,5-диметилаценафтен, 4-циклогексилаценафтен [572] и особенно 4-бромаценафтен [639].

Н. Н. Иванов и Н. А. Макринова нашли, что количество кислоты, образующейся в растворе сахара под действием *Aspergillus niger*, увеличивается в 3—7 раз в присутствии 0,02% аценафтена [209]. Мамели и Массини показали, что аценафтен, и особенно аценафтилен, ускоряют процесс спиртового брожения [783]. Арк изучил действие аценафтена на некоторые виды бактерий [765].

Что касается влияния аценафтена на животный организм, то в этом направлении пока еще сделано очень мало. В литературе имеются указания на канцерогенное действие некоторых соединений с аценафтеновым ядром [490, 556]. Ченг и Юнг изучали усвояемость аценафтена крысами. Они вводили его с пищей (1% от вводимой пищи). Оказалось, что неизмененный аценафтен выделяется только в количестве 6% от введенного. Для нафталина, фенантрена, метилхолантрена и антрацена найдено соответственно 0; 5; 67 и 87%. В моче крыс обнаружена нафталевая кислота [986, 987]. Установлено наркотическое действие бисульфитного соединения аценафтенхинона на мышей [945].

Влияние аценафтена на *Drosophila melanogaster* изучено М. О. Цивиным [827]. Некоторые фосфорсодержащие производные аценафтена были испытаны в качестве гербицидов и оказались сравнимыми с нафтилуксусной кислотой [969]. Установлено, что 4-нитро- и 4,5-динитроаценафтен более эффективны в борьбе с яблоневой плодожоркой, чем арсенат свинца в той же концентрации [720].

При попытке синтезировать фармакологически интересные производные аценафтена заменой ароматических остатков в известных физиологически активных препаратах остатком аценафтена получились малоактивные препараты [507].

В настоящий момент уже накопилась достаточная литература, посвященная биологическому действию аценафтена и некоторых его производных на растительные и животные организмы. Сводка этой литературы представлена в табл. 5.

Биологическое действие аценафтена на растительные и животные организмы

Предмет исследования	Литература	Предмет исследования	Литература
Влияние аценафтена и его производных на развитие растительных клеток	*210, 221, 222, 224, 267, 269, 485—487, 501, 615, 639, 679—681, 827, 831, 876, 877, 893, 1021, 1046, 1047, 1345*	Гербицидное действие производных аценафтена	*572, 720, 969*
		Токсичность аценафтена	*500*
Сравнительное действие на растительные клетки аценафтена, колхицина и др.	*762, 868, 1142, 1143*	Действие аценафтенхинона на мышей	*945, 1141*
		Усвоение аценафтена крысами	*986, 987*
Влияние аценафтена на спиртовое брожение	*783*	Канцерогены с аценафтеновым ядром	*490, 507, 556*
То же, на кислотное брожение	*209*		
Действие аценафтена и его производных на бактерии	*765*		

Качественное и количественное определение аценафтена

В литературе описан ряд качественных реакций идентификации аценафтена, основанных на способности последнего давать характерное цветное окрашивание с некоторыми органическими соединениями.

Вернер и Остромысленский нашли, что аценафтен с тетранитрометаном в нейтральной или кислой среде дает интенсивное кроваво-красное окрашивание. Авторы полагают, что при этом образуется двойное соединение типа пикрата [357, 506, 69].

Ремо де Фаци установил, что в присутствии нескольких капель концентрированной серной кислоты с ароматическими альдегидами аценафтен дает фиолетовую окраску, которая быстро переходит в интенсивно зеленую. Реакция лучше всего проходит в растворе хлороформа. С формальдегидом и уксусным альдегидом в присутствии серной кислоты аценафтен образует темноокрашенные продукты конденсации. Остальные алифатические альдегиды с аценафтеном не реагируют [380, 724, 821]. Автор рекомендует аценафтен как специфический реактив на ароматические альдегиды.

По Торнабуони, формальдегид с аценафтеном в присутствии серной кислоты дает интенсивно зеленую окраску. Автор пред-

лагает аценафтен как реактив для качественного определения формальдегида и соединений, из которых он образуется [808]. К 1 *мл* 1%-ного раствора аценафтена в хлороформе добавляют одну каплю испытуемого раствора. В присутствии формальдегида образуется голубовато-зеленое кольцо. Ароматические альдегиды в этих условиях вызывают стойкую фиолетовую окраску [380].

Г. Я. Ванаг и Е. А. Залукаева предложили следующую качественную реакцию на аценафтен [745]. Аценафтен растворяют в небольшом количестве ледяной уксусной кислоты (1—2 *мл*), прибавляют 2—3 капли азотной кислоты (плотность 1,4—1,5 *г/см*^{3}), раствор нагревают 1 *мин* и разбавляют приблизительно пятикратным количеством воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой (следы HNO_3 мешают реакции), растворяют в ледяной уксусной кислоте и раствор кипятят несколько минут с порошком свинца. Возникает зеленая флуоресценция. Очень малое количество аценафтена лучше обработать нитрующей смесью в растворе бензина. Последний затем отгоняют и остаток обрабатывают, как указано выше. Чувствительность реакции на 4-нитроаценафтен 1 : 1 000 000.

Количественное определение аценафтена, основанное на окислении его хромпиком в уксуснокислом растворе до нафталевой кислоты, разработали А. И. Киприанов и М. М. Дашевский [541]. Реакция эта протекает почти количественно. Однако примеси, сопровождающие аценафтен, могут сильно изменить результаты анализа. Эти авторы установили средние эмпирические выходы нафталевого ангидрида при окислении аценафтена от 50 до 100%-ной чистоты [541]. В этих пределах точность определения составляет 2—3%. В случае работы со смесями, содержащими менее 50% аценафтена, авторы предлагают предварительно обогащать исследуемые образцы определенным количеством чистого аценафтена [541].

Б. М. Пац с сотр. разработали пикратный метод определения аценафтена в кристаллических аценафтенсодержащих осадках (выделение пикрата из спиртового раствора). Для определения аценафтена в маслах метод неприменим [697].

Предложен быстрый метод количественного определения аценафтена по температуре плавления или температуре затвердевания исследуемого продукта [1044]. Содержание аценафтена вычисляют по формуле $x=1{,}4\ t^\circ-33$ (где x—содержание аценафтена в процентах, а t°—температура плавления продукта), или по формуле $x=1{,}5t^\circ-42{,}5$ (где t°—температура затвердевания исследуемого продукта). Как указывают авторы, точность определения 1%, причем метод пригоден для исследования продуктов с содержанием более 50% аценафтена. При меньшем его содержании лучше выделять аценафтен в виде пикрата. Вероятно, проще обогатить исследуемый продукт чистым аценафтеном и определять его количество по температуре плавления или затвердевания.

Голумбик изучал коэффициент распределения ряда полициклических углеводородов в системе циклогексан—80%-ный этиловый спирт (12 : 10). Для аценафтена он равен 3,7; для дифенила—4,2; для фенантрена—3,3. Количество аценафтена затем определялось спектрофотометрически [626]. Были также изучены рентгеновский, полярографический и спектрофотометрический методы анализа аценафтена [835, 882, 970, 1148]. Для открытия следов аценафтена применим метод газожидкостной хроматографии [1065]. Разработан также полярографический метод определения суммарного количества аценафтена, флуорена и дибензфурана во фракциях антраценового масла. Точность определения $\pm 3{,}5\%$ [1085].

Японские химики спектрофотометрическим методом в УФ-области определяют сумму антрацена, карбазола, фенантрена, дибензфурана, флуорена и аценафтена в растворе метилового спирта, используя область 280—380 *ммк* [1302].

Методы получения аценафтена

Все синтетические методы получения аценафтена имеют в настоящее время лишь теоретический или исторический интерес. Практически единственным источником аценафтена на данном этапе является каменноугольная смола. Работы Бертло, впервые получившего аценафтен, уже упоминались выше. В дальнейшем аценафтен был синтезирован из α-этилнафталина [204], бромэтилнафталина [16], ацетилена [162], а также найден в продуктах деструктивной гидрогенизации битуминозных веществ [151].

Аценафтен был также получен из *пери*-нафтиндандиона [281], из нафталевой кислоты [539, 748], из гидриндена [975] и др. [470, 578].

Аценафтен образуется при дегидрировании циклододекана на палладированном угле [719]. Аценафтен и аценафтилен были найдены в продуктах пиролиза дицетила [1038], в табачном дыме [1038, 1136], а также в экстракте из сажи [1061].

В значительных количествах и в почти чистом виде аценафтен получается на установках по каталитическому превращению метана в ацетон через ацетилен и может быть извлечен из различных узлов установки [1039, 1127].

В табл. 6 сведены описанные методы получения и источники выделения аценафтена.

Аценафтен обычно выделяли из фракции каменноугольной смолы, кипящей при 265—275 °C. Значительная часть аценафтена при этом терялась, переходя во фракцию 275—285 °C, из которой аценафтен выделить весьма затруднительно. По патентным данным, предлагалось эту фракцию смешивать с нижекипящей (при 240—260 °C) и от полученной смеси отбирать фракцию 265—275 °C, из которой дополнительно выделяется технически чистый

ТАБЛИЦА 6

Методы получения и источники выделения аценафтена

Источник выделения или метод получения	Литература	Источник выделения или метод получения	Литература
Каменноугольная смола	*54, 147, 166, 254, 540, 541, 1040, 1318, 1319*	Из аценафтенхинона	*164*
Из бензола и этилена	*15, 156, 513, 682*	Из смолы водяного газа	*76*
Из нафталина и этилена	*511, 659, 683*	Из пека	*128*
Из нафталина и ацетилена	*659, 660, 671*	Деструктивной гидрогенизацией битуминозных веществ	*151*
Из сырого антрацена	*3, 512, 672*	Из нефтяной смолы	*476*
Из этилнафталина	*4, 16, 204*	Из нафталина и малонилхлорида	*281*
Из тяжелого масла	*1, 18*	Из нафталевой кислоты	*539*
Из антраценового масла	*188*	Из продуктов ароматизации среднего масла	*1023*
Из газовой смолы	*535*		
Из ацетилена	*162, 183, 655*		

аценафтен [631]. В настоящее время при наличии совершенных колонн едва ли есть необходимость в такой переработке.

Для выделения фракции, содержащей дибензфуран, флуорен и аценафтен, по патенту США, предлагается вести непрерывную разгонку смолы в трех последовательно соединенных колоннах, в которых поддерживают разные температуры и давления [1042]. По другому патенту, эти же соединения выделяют разгонкой масла (кипящего при 260—303 °С) с отбором трех фракций, кипящих в пределах 265—279 °С, 279—288 °С и 288—291 °С [1041]. На достаточно мощной ректификационной колонне аценафтеновую фракцию можно выделить из смолы прямой гонкой [166, 254].

Впервые в Советском Союзе выделением аценафтена и изучением его свойств начал заниматься А. И. Киприанов с участием автора настоящей работы [541]. Они исследовали ряд фракций каменноугольной смолы, отобранных на Алчевском коксохимическом заводе. Большую работу по изучению состава каменноугольной смолы и, в частности, по определению содержания в ней аценафтена провели П. П. Карпухин и С. М. Григорьев с сотр. [54, 147, 673, 1319]. По-видимому, количество аценафтена в смоле зависит от условий коксования угля и возрастает с повышением температуры подсводного пространства коксовых печей [166].

По Вейсу и Даунсу, в американской смоле содержится 1,4% аценафтена [815, 532, 1033]. Польская смола содержит 2,45% аценафтена [1062]. П. П. Карпухин с сотр. исследовали состав смолы Каменского завода, работавшего на печах Беккера. Они нашли в средней фракции 1,44% аценафтена, в тяжелой—4,64%, а в антраценовой—2,98%. Чистота выделенного аценафтена—около 95% [54, 147, 673]. Среднее содержание аценафтена в смоле—1,2%.

С. М. Григорьев и В. Н. Хаджинов исследовали смолу Горловского и Кадиевского заводов [166]. Они нашли, что тяжелое масло Горловского завода содержит 5,7% аценафтена. Такая же фракция Кадиевской смолы содержит только 4,4% аценафтена. В Кемеровской смоле найдено 0,49% аценафтена [540].

С. М. Григорьев, в согласии с данными других исследователей, принимает среднее содержание аценафтена в высокотемпературной смоле равным 1,2% [254]. М. С. Литвиненко с сотр. считают, что в смоле содержится 1,5% аценафтена [1024].

Содержание главнейших составных частей в каменноугольной смоле разного происхождения приведено в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

Содержание некоторых полициклических углеводородов в каменноугольной смоле

Автор	Содержание, %						Литература
	нафталин	фенантрен	флуорен	аценафтен	карбазол	антрацен	
П. П. Карпухин	12,4	1,2	2,5	1,2	1,1	0,9	*673*
С. И. Вольфкович и сотр.	7,0	5,0	—	1,0	2,0	0,8	*1135*
М. С. Литвиненко и И. М. Носалевич							
в смоле из шамотных печей юга СССР	4—6	1,5—3,5	0,6—1,0	1,4—1,8	0,7—1,0	0,6—1,0	*1059*
в смоле из динасовых печей юга СССР	9—10	4,0—5,0	1,0—1,2	1,4—1,8	1,2—1,5	1,0—1,4	*1059*
в смоле из динасовых печей востока СССР	10—12	4,0—5,0	1,2—1,4	1,2—1,4	2,2—2,6	1,0—1,2	*1059*
А. К. Спицын и А. М. Смирнов	—	—	—	1,8	—	—	*1040*
Вильсон	10,9	4,0	1,6	1,4	2,3	1,1	*1033*
Груберский	—	—	2,19	2,45	—	—	*1134*

Очистка аценафтена

Имеется ряд патентов, посвященных очистке технического аценафтена и его простейших производных. Так, по одному патенту, предложено кристаллизовать технический аценафтен из фурфурола [674]. По другому патенту [98], твердые ароматические углеводороды, в том числе и аценафтен, промывают таким количеством серной кислоты, которое полностью расходуется на сульфирование примесей, затем дистиллируют очищенный углеводород от сульфокислот [98]. По французскому патенту [108], расплавленный аценафтен переносят на охлаждаемые вальцы, с которых ножами снимают очищенные кристаллы. От окрашивающих веществ аценафтен предложено очищать в водном растворе растворителями, не смешивающимися с водой [126]. По патенту США, аценафтен и его гомологи можно отделить от алифатических, гетероциклических и моноциклических ароматических соединений, пользуясь тем, что последние образуют твердые комплексы с дигалоидфталевым ангидридом [867]. Предложено также проводить очистку путем повторной разгонки технического аценафтена [1041, 1042]. Юркевич с сотр. предлагают технический (95%-ный) аценафтен обработать перегретым до 300 °C водяным паром, а затем перекристаллизовать из 95%-ного метанола [1043].

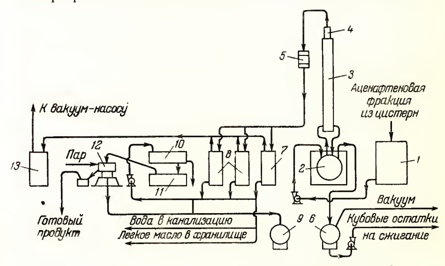


Рис. 2. Технологическая схема производства аценафтена [1040]:

1—хранилище для сырья; 2—куб периодического действия с огневым обогревом; 3—ректификационная колонна; 4—дефлегматор; 5—конденсатор; 6—сборник кубовых остатков; 7—приемник воды и легкого масла; 8—приемники аценафтеновых фракций; 9—сборник маточной жидкости; 10—кристаллизатор; 11—приемник кристаллов; 12—центрифуга; 13—вакуум-сборник.

А. К. Спицын и А. М. Смирнов описали технологическую схему (рис. 2) и метод выделения технического аценафтена из камен-

ноугольной смолы [1040]. Сырьем служит аценафтеновое масло (плотность 1,058 *г/см*³ при 20 °C, т. кип. 256—300 °C) с содержанием 14% аценафтена. Оно получается при ректификации поглотительного масла. Аценафтеновое масло разгоняют в вакууме (остаточное давление 350—450 *мм*) и отбирают три аценафтеновые фракции с пределами кипения 255—265 °C, 265—275 °C и 275—280 °C. Из этих фракций аценафтен затем кристаллизуют в ящичных кристаллизаторах путем естественного охлаждения второй фракции до 25—26 °C. Первую и третью фракции смешивают и охлаждают до 28—30 °C. Так получают технический аценафтен 97%-ной чистоты с выходом 44%. При более низких температурах получается менее чистый аценафтен, хотя и с бóльшим выходом.

Аценафтен хорошо кристаллизуется из концентрированных растворов спирта, уксусной кислоты, бензола и других органических растворителей. В лабораторных условиях технический аценафтен лучше всего отогнать от нелетучих примесей и затем дважды перекристаллизовать из спирта (1 : 4).

Применение аценафтена

Практическое применение производных аценафтена до последнего времени ограничивается лишь синтезом различных красителей и некоторых полимеров (см. гл. IV и XVII, а также табл. 8).

Имеются указания на возможность использования производных аценафтена в качестве дубильных веществ [548], противостарителей [549, 1144], электроизолирующих масс [552] и синтетических смол [86, 520, 946, 1145, 1146] (табл. 8). По патенту США, качество смазочных масел улучшается при добавлении к ним 3—15% аценафтена [1048].

Катионообменные смолы на основе аценафтена, по данным В. С. Титова, обладают почти вдвое большей емкостью по сравнению с сульфофенольными катионитами [1147].

Тилфорд и Ван-Кампен синтезировали ряд соединений с аценафтеновым ядром, которые обладали диуретической, а также фунгицидной активностью [949].

В технике в настоящее время довольно широко используются производные аценафтена (аценафтенхинон, нафталевый ангидрид и др.) в синтезе красителей, главным образом индигоидных, антантроновых и азокрасителей.

Практическое значение получил также аценафтилен в синтезе пластических масс. Полимеры аценафтилена обладают высокой температурой плавления, но слишком хрупки. Сополимеры его со стиролом, акрилонитрилом и другими непредельными соединениями обладают лучшими свойствами, чем полимеры тех же соединений, но без аценафтилена.

По данным японских исследователей [1145, 1146], изучивших процесс образования полимеров с формальдегидом, наиболее ак-

ТАБЛИЦА 8

Пути использования аценафтена и его производных

Продукт	Литература
Полимеры аценафтилена	*293, 297, 302, 312, 695, 722, 723, 840, 1010*
Сополимеры аценафтилена	*846, 912, 977, 1093, 1094, 1168—1176*
Смола из аценафтилена, алкидной смолы и льняного масла	*874, 1011, 1027*
Катионит из аценафтилена	*1001, 1066, 1096, 1147, 1182*
Смола из аценафтилена и мягчителя	*760*
Смола из нафталевого ангидрида, глицерина и льняного масла	*520*
Композиция из феноло-формальдегидной смолы и нафталевого ангидрида	*778, 845*
Масла и смолы из аценафтена и олефинов	*477, 814, 946*
Смола из аценафтена и формальдегида	*86, 752, 774, 1145, 1146, 1196, 1197*
Светочувствительные производные аценафтена	*857*
Огнеупорные изолирующие массы из полигалоидпроизводных аценафтена	*552*
Восковая композиция из аценафтена	*256*
Инсектициды	*720*
Красители на основе аценафтена	(см. гл. «Красители»)
Нафталимид в анализе	*1247*
Антиоксиданты и противостарители	*549, 1144, 1191, 1204, 1205*
Моющие средства	*1270*
Сополимер дигидроаценафтена и малеинового ангидрида	*1311*

тивными из 15 ароматических углеводородов оказались аценафтен, аценафтилен, антрацен и мезитилен.

Имеются указания на возможность использования нафталевого ангидрида в синтезе алкидных смол, пластификаторов и синтетических волокон [1224].

О возможностях использования аценафтена см. табл. 8 и обзорные статьи [1062, 1066].

ГЛАВА II

Алкилирование аценафтена

Описано большое число алкильных и ацильных производных аценафтена, полученных конденсацией аценафтена с соответствующими галоидалкилами, хлорангидридами или ангидридами кислот в присутствии хлористого алюминия или других конденсирующих веществ, а также восстановлением соответствующих кетонов.

Алкилирование аценафтена по Фриделю и Крафтсу дает плохие результаты вследствие нестойкости аценафтена по отношению к применяемым катализаторам. Выход алкильных производных обычно не превышает 10—15% от теории. В жестких условиях наблюдается сильное осмоление, а в более мягких условиях большая часть взятого аценафтена не вступает в реакцию.

При попытках метилировать аценафтен иодистым метилом в жидком аммиаке в присутствии амида калия было получено до 37% аценафтилена [1105].

2-Метил- и 4-метилаценафтены получены восстановлением соответствующих аценафтальдегидов [727, 862, 951, 991], а 2,7-диметилаценафтен—восстановлением 2,7-диметилаценафтенхинона [991]. Описано три изомера этилаценафтена. 2-Изомер (т. пл. 34—35 °C) синтезирован из 1-хлорметил-2-этилнафталина по схеме [935, 1068]:

CH_2Cl, C_2H_5 $\xrightarrow{KCN}$ CH_2CN, C_2H_5 $\xrightarrow{HCl}$ CH_2COOH, C_2H_5 $\xrightarrow{SOCl_2}$

$\longrightarrow$ CH_2COCl, C_2H_5 $\xrightarrow{AlCl_3}$ $OC—CH_2$, C_2H_5 $\xrightarrow{H_2}$ $H_2C—CH_2$, C_2H_5

Этот же изомер Физер и Килмер получили восстановлением 2-ацетилаценафтена с выходом 67,5% [692].

4-Этилаценафтен (т. пл. 41,5—42,5 °С) с выходом около 10% получен по Фриделю—Крафтсу [168]. С лучшим выходом этот изомер можно получить восстановлением 4-ацетилаценафтена по Клеменсену [169, 843]. 3-Этилаценафтен (т. кип. 145—150 °С при 4 *мм*) получается алкилированием аценафтена хлористым этилом в присутствии хлористого алюминия [843]. Если эту реакцию вести в присутствии хлорного железа, то в зависимости от температуры образуются в различных соотношениях 2- и 4-этилаценафтены [961, 920, 553, 690].

Уэйде и Петерс безуспешно пытались алкилировать аценафтен в различных условиях хлористым пропилом в присутствии хлористого алюминия. Восстановлением соответствующих пропионильных производных [1057] они получили 2- и 4-*н*-пропилаценафтены.

трет-Бутилхлорид с аценафтеном в присутствии хлористого алюминия дает 3-*трет*-бутил- и 3,6-ди-(*трет*-бутил)-аценафтен, а в присутствии железа 2,4- и 2,7-изомеры [920]. При нагревании с хлористым алюминием последние изомеризуются в 3,6-изомер [961].

Ш. Т. Ахмедов описал алкилирование аценафтена олефинами (пентен, гексен, додецен) в растворителях (тетрахлорметан, петролейный эфир) в присутствии серной кислоты. Автор выделил из продуктов реакции моно-, ди- и триалкилпроизводные аценафтена, которые были охарактеризованы по температуре кипения, молекулярному весу и показателю преломления [1069].

Проведено также алкилирование аценафтена *н*-бутилхлоридом в присутствии каталитических количеств алюминия и хлористого алюминия [1199]. Получена смесь моно-, ди- и тризамещенных аценафтена.

При алкилировании аценафтена изобутиленом в присутствии 1,5—4 *моль* концентрированной серной кислоты в различных растворителях также получена смесь моно-, ди- и тризамещенных аценафтена [1303, 1309].

Ш. Т. Ахмедов с сотр. считают, что при алкилировании аценафтена олефинами в присутствии серной кислоты образуются в основном пара- и орто-изомеры, причем количество примеси мета-изомера заметно увеличивается при переходе от олефинов нормального строения к олефинам изостроения. Алкилирование в присутствии хлористого алюминия идет в основном в мета-положении [1309]. Для установления строения образующихся алкилаценафтенов требуются, по-видимому, дальнейшие исследования.

Рул, Кейрус и Хиккинботтом изучили алкилирование аценафтена эфирами (этиловым, изопропиловым, *втор*-бутиловым и циклогексиловым) бензолсульфокислоты, а также соответствующими галоидалкилами по Фриделю и Крафтсу [1049, 1068]. Они определили изомерный состав полученных алкилаценафтенов по ИК-спектрам (табл. 9).

Алкилирование аценафтена эфирами бензолсульфокислоты и по Фриделю-Крафтсу [1068]

Алкилирующий агент	Катализатор	Растворитель	Температура алкилирования, °С	Выход алкилпроизводного %	Соотношение изомеров, %		
					2-	3-	4-
$C_6H_5SO_3C_2H_5$	—	—	240	16	45	39	22
$C_6H_5SO_3CH(CH_3)_2$	—	—	160	17	34	55	11
$C_6H_5SO_3CH(CH_3)(C_2H_5)$	—	—	125	24	28	39	33
$C_6H_5SO_3C_6H_{11}$	—	—	120	16	34	53	13
C_2H_5Br	$AlCl_3$	CS_2	46	15	22	58	20
$(CH_3)_2CHBr$	То же	То же	20	32	22	63	15
$(C_2H_5)(CH_3)CHCl$	»	»	20	—	17	46	37
цикло-C_6H_{10}	»	»	10	36	22	8	70
$(C_2H_5)(CH_3)CHBr$	»	$C_6H_5NO_2$	20	—	19	6	75
»	»	То же	20	—	18	5	77
$(CH_3)_2CHBr$	$FeCl_3$	CS_2	46	—	21	6	73
$(C_2H_5)(CH_3)CHBr$	То же	То же	46	—	24	3	73

Рул и Хиккинботтом [1049] синтезировали 2-*втор*-бутилаценафтен по следующей схеме:

$$\text{2-}COCH_3\text{-аценафтен} \xrightarrow{C_2H_5MgBr} \text{2-}C(OH)(CH_3)C_2H_5\text{-аценафтен} \xrightarrow{-H_2O} \text{2-}C(CH_3){=}CHCH_3\text{-аценафтен} \xrightarrow{H_2} \text{2-}CH(CH_3)C_2H_5\text{-аценафтен}$$

Из циклопентена и аценафтена в присутствии хлористого алюминия получен 4-циклопентилаценафтен [546].

3,4-Циклопентеноаценафтен получен по схеме [1084]:

$$\text{аценафтен} \xrightarrow{ClCH_2CH_2COCl} \text{(CH}_2\text{Cl, OC—CH}_2\text{)} \xrightarrow{H_2SO_4} \text{(CH}_2\text{, OC—CH}_2\text{)} \xrightarrow{2H_2} \text{(CH}_2\text{, H}_2\text{C—CH}_2\text{)}$$

Шпиглер и Тинкер синтезировали 3-(4-аценафтил)-гексан из аценафтена и 3-гексанола или 3-гексена в присутствии хлористого цинка с выходом 31,5% [196, 230].

Таким же путем получен 4-циклогексилаценафтен из аценафтена и циклогексена [1050, 1051].

Н. Г. Сидорова и Ф. М. Саидова подробно изучили циклопентилирование и циклогексилирование аценафтена в присутствии различных катализаторов и без них [1150, 1151]. Хлорциклопентан и хлорциклогексан в присутствии хлористого алюминия дают только 3-изомер с выходом 25% в расчете на вступивший в реакцию аценафтен. С медью или с хлорным железом получается смесь 2- и 4-изомеров с преобладанием последнего. Циклопентанол и циклогексанол с аценафтеном в присутствии хлористого алюминия или трехфтористого бора дают 4-изомеры с небольшим количеством 2-изомеров.

В присутствии серной кислоты наряду с алкилированием идет сульфирование аценафтена. С металлическим железом и без катализатора алкилирование аценафтена галоидалкилами не идет.

Изомерный состав продуктов алкилирования зависит также от температурных условий и продолжительности реакции. Так, при нагревании аценафтена с хлорциклопентаном в присутствии хлористого алюминия в течение 5 *мин* получается только 2-аценафтилциклопентан, через 30 *мин* образуется смесь 2- и 4-аценафтилциклопентанов, а через 5 *ч* получается только 3-аценафтилциклопентан [1151].

По патентным данным, из аценафтена и этилена в присутствии хлористого или бромистого алюминия получают вязкие масла или смолообразные продукты [172, 173], а конденсацией аценафтена с акролеином получают светло-коричневый порошок, содержащий полициклические углеводороды [488].

При действии на аценафтен *п*-толилиоддифторида образуется диаценафтил $C_{24}H_{18}$ с т. пл. 174 °С неустановленного строения [266].

9,9-Диаценафтил (т. пл. 285 °С) был получен из 9-бромаценафтена действием триэтилфосфата [1054] или цианистой меди [976]. Это соединение образуется также при действии на аценафтилен хлористого водорода в растворе уксусной кислоты [1113].

Конденсацией аценафтена с бензилхлоридом получены 2- и 4-бензилаценафтены [795, 1007].

9-Бензилаценафтен был получен из 9-бензоилаценафтена по схеме [1082]:

$H_2C—CH—COC_6H_5$ $\xrightarrow{H_2}$ $H_2C—CH—CH(OH)C_6H_5$ $\xrightarrow{-H_2O}$ $H_2C—C{=}CHC_6H_5$ $\longrightarrow$ $H_2C—CH—CH_2C_6H_5$

Дзевонский с сотр. действием метилаля на аценафтен в присутствии пятиокиси фосфора получили 4,4′-диаценафтилметан, а с фосгеном в растворе сероуглерода—4,4′-диаценафтилкетон [115].

Оба эти продукта при окислении дают кето-4,4′-динафталевую кислоту

HOOC— —CO— —COOH
HOOC— —COOH

Последняя при плавлении переходит в нафталевую и нафталинтрикарбоновую кислоту.

При действии на магнийбром-(4-аценафтил)-метан твердой углекислоты вместо ожидаемой аценафтилуксусной кислоты был получен 1,2-ди-(4-аценафтил)-этан [1315]:

$H_2C—$ / $H_2C—$ $—CH_2MgBr$ $\xrightarrow{CO_2}$ $H_2C—$ / $H_2C—$ $—CH_2—CH_2—$ $—CH_2$ / $—CH_2$

К. А. Корнев с сотр. получили продукт конденсации аценафтена с α-хлорэтилбутиловым эфиром в виде аморфного порошка с мол. весом 300—600 и т. разм. 86 °С. Полимер не содержал кислорода [1070].

Прямое винилирование аценафтена ацетиленом проводили П. П. Карпухин с сотр. [1052, 1072]. Реакция протекает в присутствии щелочи под давлением 17—25 *ат* при 175—210 °С. Выход винилаценафтена 81—89%. Нитрованием последнего в керосине получен нитровинилаценафтен [1074].

Описаны также амино- и хлорпроизводные дивинилаценафтена [1324, 1325].

Действием спиртового раствора едкого кали на 4-бромэтилаценафтен I получен с малым выходом 4-винилаценафтен II (т.

пл. 55—56 °С). Дегидратацией метилаценафтилкарбинола III можно получить 4-винилаценафтен II с выходом 25% [746]:

$CH_2—CH_2Br$ (I) $\xrightarrow{-HBr}$ $CH{=}CH_2$ (II) $\xleftarrow{-H_2O}$ $CHOH—CH_3$ (III)

Таким же путем были получены 2-винилаценафтен (т. кип. 132—133 °С при 2 *мм*) с выходом 32% [747], 4-пропенилаценафтен и 1-(4-аценафтил)-2-метилпропен-1 из соответствующих карбинолов [1079].

Ряд окрашенных углеводородов получен дегидратацией 9,10-диалкилаценафтиленгликолей [78]:

OC—CO $\xrightarrow{RCH_2MgBr}$ $RCH_2—C(OH)—C(OH)—CH_2R$ $\xrightarrow{-2H_2O}$ $RCH{=}C—C{=}CHR$

Быу-Хой и Каньян получили новый тип ароматических углеводородов, названных ими ацефеноланами. Они пришли к этим соединениям следующим путем, исходя из 4-бромаценафтена [207]:

Br $\xrightarrow{Mg}$ MgBr $\xrightarrow{H_2C—CH_2 (O)}$ $CH_2—CH_2OH$ $\longrightarrow$ $CH_2—CH_2Br$ $\xrightarrow{KCN}$ CH_2CH_2CN $\xrightarrow{H_2O}$ CH_2CH_2COOH $\longrightarrow$ CH_2CH_2COCl $\longrightarrow$ OC—CH_2—CH_2 $\longrightarrow$ H_2C—CH_2—CH_2

По французскому патенту, аценафтен хлорметилируется водным раствором формальдегида и HCl [548]. Однако Лок и Шнейдер сообщают, что, несмотря на многочисленные изменения

условий реакции, они не могли ввести хлорметильную группу в ядро аценафтена. Образуются смолистые продукты [872].

Физер и Кембелл изучили способность к сочетанию ряда веществ, в том числе и аценафтена с *п*-нитробензолдиазонийхлоридом. Продукт сочетания с аценафтеном авторы не выделили, но по появлению «умеренной окраски» они считают, что реакция в некоторой степени все-таки протекает [268].

Получен также ряд высокоарилированных ароматических соединений с аценафтеновым ядром [478] типа IV—VI. Углеводород V получили В. С. Абрамов и А. П. Пахомова по реакции Дильса—Альдера взаимодействием ацециклона VII с α-фенилвинилэтиловым эфиром VIII. Реакция протекает с отщеплением эндокарбонильного мостика [88]:

IV V VI

C_6H_5 CO C_6H_5 + CH_2 C C_6H_5 OC_2H_5

VII VIII

С. А. Варданян, П. А. Загорец и Г. Т. Татевосян синтезировали ацехризен X из α-(3-хлоркротил)-γ-(4-аценафтил)-масляной кислоты IX циклизацией в присутствии серной кислоты с последующим дегидрированием над палладированным углем [542]:

CH_2 CH_2 H_2C CH CH CO CCl OH CH_3 →

IX X

Описано большое число полициклических соединений с аценафтеновым ядром [467, 470, 481, 482, 518, 556, 565, 988, 276]. Эти соединения приведены в сводной таблице (стр. 214 сл.). На основе аценафтена синтезированы также полициклические азулены [497, 1156].

В табл. 10 приведены описанные в литературе алкильные и арильные производные аценафтена.

ТАБЛИЦА 10

Алкильные и арильные производные аценафтена

Соединение	Литература	Соединение	Литература
Метилаценафтен	*102, 727, 862, 875, 951, 991*	Гексилаценафтен	*196, 230, 1049, 1050, 1051, 1068, 1069, 1150*
Продукты хлорметилирования аценафтена	*548, 872, 967*	Додецилаценафтен	*1069*
Этилаценафтен	*168, 169, 172, 173, 553, 690, 843, 920, 935, 961, 991, 1049, 1068*	Пирацен	*955, 1055, 1077*
Винилаценафтен	*78, 746, 747, 1052, 1072, 1074, 1079*	Диаценафтил	*266, 1054*
Пропилаценафтен	*1049, 1057, 1068, 1071*	Диаценафтилметан	*115*
Бутилаценафтен	*553, 690, 833, 920, 935, 961, 991, 1049, 1051, 1068*	Фенилаценафтилметан	*560, 582, 795, 1007*
Амилаценафтен	*1069*	Ацеперинафтан	*936*
Циклопентилаценафтен	*546, 1068, 1084, 1151*	Фенантроаценафтен	*276, 825*
		Ацебензфлуорен	*988*
		Ацефенантрилен	*699*
		Высокоарилированные производные аценафтена	*88, 478*

ГЛАВА
III

Гидрирование аценафтена

Аценафтен гидрируется ступенчато до тетра- и декагидроаценафтена.

Бамбергер и Лодтер гидрировали аценафтен водородом в момент выделения (металлическим натрием в растворе амилового спирта) и получили тетрагидроаценафтен $C_{12}H_{14}$—бесцветное тягучее масло с т. кип. 249,5 °С (испр.) при 719 *мм* [466]. Действием брома на тетрагидроаценафтен они получили тетрагидроаценафтендибромид $C_{12}H_{12}Br_2$ (т. пл. 138 °С).

Декагидроаценафтен $C_{12}H_{20}$ был получен нагреванием аценафтена с красным фосфором и иодистым водородом при 250—260 °С. Это—бесцветная жидкость с т. кип. 235—236 °С [8].

Ипатьев гидрировал аценафтен над окисью никеля при 290—300 °С. Сначала образуется продукт неполного гидрирования, который при дальнейшем гидрировании переходит в декагидроаценафтен, кипящий главным образом в пределах 230—234 °С [14, 584]. Плотность полученного продукта 0,9370 *г/см³*. Сабатье и Сандеран гидрировали аценафтен над никелем при 200 °С и получили тетрагидроаценафтен с т. кип. 254 °С [584].

Браун и Киршбаум получили тетрагидроаценафтен гидрированием аценафтена под давлением при 210 °С в присутствии солей никеля. Авторы назвали это соединение тетрафтеном и описали ряд его производных [163]. Проведено также гидрирование аценафтена при 94 *ат* над никелем [100, 265]. Реакция начинается при 80 °С. При 200 °С получается декагидроаценафтен с т. кип. 235—237 °С, а при 270 °С образуется тетрагидроаценафтен с т. кип. 245—248 °С. Можно получить дигидроаценафтен, если обработать аценафтен при комнатной температуре металлическим натрием в растворе диметилгликолевого эфира в атмосфере азота [208]. Аценафтен не гидрируется водородом при 300—310 °С в присутствии платины [465].

Шпилькер и Цербе изучали бергенизацию различных углеводородов, в том числе и аценафтена, в присутствии катализаторов

и без них [522]. Они нашли, что существует верхний температурный предел, выше которого начинается распад гидрируемого углеводорода (для аценафтена 450 °С и 74 *ат*). В этих условиях аценафтен дает 90% жидких продуктов гидрирования [522]. Ряд работ посвящен изучению равновесия гидрогенизации—дегидрогенизации аценафтена [479, 508, 533, 630]; см. также гл. IV.

Найдено, что после 24-часового нагревания аценафтена при 450—470 °С под давлением водорода получается нафталин и жидкие углеводороды, кипящие в пределах 80—200 °С [772].

Н. А. Орлов и М. А. Белопольский считают, что углеводороды с конденсированными кольцами под действием высокой температуры и давления водорода сначала гидрируются. Это влечет за собой уменьшение прочности молекулы, которая при дальнейшем течении процесса разрывается прежде всего по связям, примыкающим к образовавшимся CH_2-группам [630]. Эти авторы нашли, что при бергенизации пергидроаценафтена при 450 °С получается 12% бензина, кипящего до 150 °С. Остается вышекипящий жидкий продукт—55% от веса исходного пергидроаценафтена. В газах содержится водород и значительное количество предельных углеводородов. При 650 °С из 350 *г* декагидроаценафтена было получено 70 *л* газа и 253 *г* смолы, в которой содержались циклопентадиен, толуол, инден и их гомологи.

Авторы предлагают следующую схему распада аценафтенового ядра:

И. А. Мусаев и Г. Д. Гальперн гидрировали аценафтен над никелем на окиси алюминия, приготовленным по Н. Д. Зелинскому [838]. При 290—300 °С и давлении водорода 100—120 *ат* аценафтен полностью переходит в циклан; при этом не происходит ни изомеризации, ни размыкания и замыкания колец.

Ямада получил декагидроаценафтен с выходом около 90% гидрированием аценафтена над никелем Ренея при 250 °С и давлении 100 *ат* [1067]. По данным Трейбса и Хейнера, над этим же катализатором при 250 °С и 240 *ат* получается тетрагидроаценафтен (тетрафтен) с выходом 95% [1086]. Окислением последнего они получили гидроперекись (т. пл. 75—76 °С) с выходом 46—48%:

OOH

Раман-спектры тетра- и декагидроаценафтенов были изучены Матсумо и Ганом [272].

В результате изомеризации 1,5,9-циклододекатриена над катализатором из Co и ThO_2 образуется смесь октагидроаценафтенов [1271].

Трейбс с сотр. изучили аутоокисление тетрагидроаценафтена I и выделили ряд продуктов окисления [557, 885, 886, 1086]. При некатализируемом аутоокислении тетрафтена при 60—80 °С образуется устойчивая перекись дитетрафтила VI с т. пл. 137 °С. Если окисление вести при 35—40 °С в кварцевой колбе, образуется гидроперекись II наряду с небольшим количеством 4-тетрафтенона-4 V. Гидроперекись II при нагревании переходит в тетрафтенол III, который легко дегидратируется с образованием 3,4-дигидроаценафтена IV:

OOH OH
O_2; 35—40 °С Na_2SO_3 $-H_2O$
II III IV
40—50 °С
I
O_2; 60—80 °С 200 °С
VI
V

ГЛАВА
IV

Аценафтилен

Методы получения аценафтилена

Аценафтилен привлек внимание исследователей, когда выяснилась возможность его успешного использования в синтезе пластмасс. В настоящее время изучена как полимеризация самого аценафтилена, так и сополимеризация его с другими ранее известными мономерами.

Впервые аценафтилен был получен Бером и Ван-Дорпом [2] при пропускании аценафтена над окисью свинца, находящейся в стеклянной трубке, нагретой до «почти красного каления». При этом часть окиси свинца восстанавливалась до металла.

В литературе описано много оригинальных методов получения аценафтилена. Из всех этих методов практическое значение пока может иметь лишь каталитическая парофазная дегидрогенизация аценафтена, к рассмотрению которой мы вернемся более подробно несколько ниже.

Ряд авторов [44, 284, 640] видоизменили и усовершенствовали метод дегидрирования аценафтена над окисью свинца. В других работах [24, 367] описано термическое дегидрирование аценафтена в аценафтилен при пропускании первого через раскаленные докрасна кварцевые трубки.

Имеется весьма обширная литература по дегидрированию аценафтена над гетерогенными катализаторами, включая окислы почти всех элементов периодической системы; частично эти данные представлены в табл. 11.

Неудачу потерпели попытки получить аценафтилен дегидрированием аценафтена над платинированным углем [465] и над палладиевой чернью [508].

Описано также образование аценафтилена из различных производных аценафтена. Так, найдено, что при нагревании 4- или 2-аценафтенсульфокислого натрия с желтой кровяной солью или с цианистым калием [176], а также при щелочном плавлении аценафтенсульфокислот [176, 177, 303, 1034] в значительных количествах образуется аценафтилен. Последний и его полимер об-

ТАБЛИЦА 11

Методы получения и условия образования аценафтилена

Метод получения	Температура опыта °С	Катализатор	Выход %	Литература
Парофазное окисление аценафтена	—	PbO	—	*2*
То же	—	»	90	*44*
»	450—475	»	90—95	*610*
»	640	»	31	*284*
Парофазная дегидрогенизация. Разбавитель CO_2	—	—	60	*24*
Парофазная дегидрогенизация. Разбавитель — воздух	450—485	—	70	*297*
Парофазная дегидрогенизация. Разбавитель — воздух	650	Cr_2O_3/Al_2O_3	88	*1161*
Парофазная дегидрогенизация без разбавителя	300	Ni	—	*734*
Парофазная дегидрогенизация. Разбавитель — воздух	300—450	—	—	*58*
Парофазная дегидрогенизация. Разбавитель — воздух	340	—	—	*60*
Парофазная дегидрогенизация. Разбавитель — азот	500—750	Окислы металлов	90—100	*627*
Парофазная дегидрогенизация. Разбавитель — воздух	350—400	Ванадат свинца	—	*72*
То же	380—420	Цеолиты	—	*80*
»	500—800	Окислы металлов II—VII групп	—	*141*
Парофазная дегидрогенизация. Разбавитель — водяной пар	600—650	ZnO/Al_2O_3	80—85	*701* *302* *764* *1104*
То же; с растворителем			95	*870*
Дегидрогенизация аценафтена без разбавителя	600—650	Алюмохромовый катализатор	95	*1299* *1163*

разуются также при нагревании моногалоидаценафтенов с амидом натрия в жидком аммиаке [1105].

Барнес действием N-бромсукцинимида на аценафтен получил аценафтилен с выходом 20% [313, см. так же 733]. По-видимому, сначала происходит бромирование аценафтена в пятичленном кольце с последующим отщеплением бромистого водорода:

$$H_2C—CH_2 \text{ (аценафтен)} \longrightarrow H_2C—CHBr \xrightarrow[-HBr]{} HC{=}CH \text{ (аценафтилен)}$$

Фловерс и Миллер разработали два метода получения аценафтилена [297]. По одному из них смесь паров аценафтена и воздуха пропускают при температуре 450—485 °С над катализатором из перекиси марганца (10%) и окиси алюминия (90%). Выход аценафтилена 70%. По другому методу авторы использовали в качестве исходного продукта 9-ацетоксиаценафтен, полученный ранее Физером и Кейзоном с выходом 88% от теории [212, 689]. Пары ацетоксиаценафтена в вакууме (2 *мм*) авторы пропускали вместе с углекислым газом в качестве разбавителя через кварцевую трубку при температуре 520 °С. Выход 82%. Если пары ацетоксиаценафтена пропускать при той же температуре над катализатором из 10% бората меди и 90% окиси алюминия, выход аценафтилена повышается до 87%.

Описано также получение аценафтилена из 9-бромаценафтена [303] и из аценафтенола-9 [1162].

Имеется большая патентная литература, посвященная вопросу получения аценафтилена. По патентам «И. Г. Фарбениндустри» и др., аценафтилен получают парофазной дегидрогенизацией аценафтена при 300—800 °С над различными катализаторами. Кемпбелл, Кромвель и Хэйгер выделили аценафтилен из продуктов пиролиза природного газа [593]. Интересно, что аценафтилен найден в продуктах сгорания папиросной бумаги [881] и в табачном дыме [1158—1160].

Методы получения аценафтилена приведены в табл. 11.

Метил- и фенилпроизводные аценафтилена были получены из аценафтенона по схеме [1208]:

$$H_2C—C(OH)—R \xleftarrow{RMgI} H_2C—CO \xrightarrow{RMgI} H_2C—C(OH)—CH—C(OH)—R$$

$$H_2C—C(OH)—R \longrightarrow HC{=}C—R \qquad H_2C—C(OH)—CH—C(OH)—R \longrightarrow R—C{=}C—C{=}CH$$

Здесь $R{=}CH_3$; C_6H_5

По такой же схеме действием CH_3MgI на аценафтенхинон получены галоидметильные производные аценафтилена [1203]:

$$OC{-}CO \xrightarrow{CH_3MgI} CH_3{-}\overset{OH}{C}{-}\overset{OH}{C}{-}CH_3 \xrightarrow{SOCl_2} CH_3{-}C{=}C{-}CH_2Cl$$

$$CH_3{-}C{=}C{-}CH_2Cl \xrightarrow{Br_2} BrCH_2{-}C{=}C{-}CH_2Cl \xrightarrow{Br_2} Br_2HC{-}C{=}C{-}CHClBr$$

$$CH_3{-}C{=}C{-}CH_2Cl \xrightarrow{H_2} CH_3{-}C{=}C{-}CH_3$$

Из всех методов получения аценафтилена практическое значение пока может иметь только парофазная дегидрогенизация аценафтена.

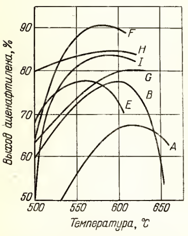


Рис. 3. Зависимость выхода аценафтилена от условий дегидрогенизации аценафтена (по Кинестону и Джонсу) [701]. Расшифровка обозначений катализаторов приведена в табл. 12.

Наряду с патентной литературой опубликован ряд оригинальных работ, посвященных синтезу аценафтилена и его использованию. Кинестон и Джонс изучили дегидрогенизацию аценафтена над различными катализаторами с водяным паром в качестве разбавителя [701]. Эти авторы впервые подробно изучили условия каталитического дегидрирования аценафтена в аценафтилен и результаты, полученные ими, несомненно, заслуживают внимания. В табл. 12 и на рис. 3 приводятся условия, в которых они проводили дегидрогенизацию, и полученные ими результаты.

Изучая дегидрогенизацию аценафтена в аценафтилен на укрупненной установке (рис. 4), Кауфман и Вильямс [302] получили результаты, близкие к описанным выше. Лучшие результаты (табл. 13) получены при температуре 600—620 °С, отношении водяной пар : аценафтен 3 : 1 и скорости пропускания аценафтена 100 *г/ч* на 1 *л* катализатора.

По патентным данным [870], предлагается вести дегидрогенизацию аценафтена в присутствии инертного растворителя (бен-

Дегидрогенизация аценафтена (по Кинестону и Джонсу [701]

Обозначение катализатора	Состав катализатора *г*	Температура °C	Отношение водяной пар : аценафтен *г*	Расход аценафтена на 1 *л* катализатора *г/ч*	Выход сырого продукта из 100 *г* аценафтена *г*	Содержание аценафтилена в продукте %
A	MgO (15), $ZnMoO_4$ (85)	530	53 : 1	21	97	50[1]
		600	49 : 1	20	97	67
		650	51 : 1	18	96	65
B	MgO (15), $ZnMoO_4$ (85), K_2SO_4 (3)	550	50 : 1	17	97	72[1]
		600	54 : 1	17	96	78[1]
		650	47 : 1	20	96	57[1]
		600	2 : 1	80	95	37
C	Al_2O_3 (актив.)	630	50 : 1	19	96	60
D	ZnO	600	50 : 1	13	95	74[2]
E	ZnO (90), Al_2O_3 (10)	500	53 : 1	15	97	68[3]
		550	51 : 1	17	95	78[4]
		600	54 : 1	17	94	73[5]
F	ZnO (90), Al_2O_3 (10), K_2SO_4 (3)	510	55 : 1	15	97	71[6]
		550	57 : 1	15	96	88
		600	57 : 1	17	95	90
		600	7 : 1	103	93	82
		600	10 : 1	31	95	87
		600	8 : 1	50	93	92
		650	11 : 1	46	94	91
G	ZnO (50), Al_2O_3 (8), CaO (10)	550	45 : 1	14	95	74[7]
		600	46 : 1	16	95	80[7]
H	ZnO (82), Al_2O_3 (8), CaO (5), MgO (5), K_2CrO_4 (3), K_2SO_4 (3)	500	50 : 1	18	97	80[8]
		550	50 : 1	20	96	83
		570	50 : 1	19	95	85
		580	40 : 1	23	94	84
		600	55 : 1	17	97	85
		650	—	—	—	Мало[9]
I	ZnO (82), Al_2O_3 (8), CaO (5), MgO (5), K_2CrO_4 (3), K_2SO_4 (3)	600	12 : 1	33	93	88[10]
		600	14 : 1	37	93	92
J	MgO (72), Fe_2O_3 (18), K_2O (5), CuO (5)	600	35 : 1	28	—	Мало[11]
		540	35 : 1	26	95	79
		470	35 : 1	30	97	52[12]
		500	14 : 1	34	93	45
		550	14 : 1	40	94	81
		600	14 : 1	45	93	84

Примечания: 1. Продукт состоит из аценафтилена и аценафтена.
2. В продукте содержится нафталин.
3. Есть немного непрореагировавшего аценафтена.
4. Продукт содержит немного нафталина и аценафтена.
5. Продукт содержит нафталин и α-метилнафталин.
6. Катализатор при 660 °C механически устойчив и свободен от угля.
7. Продукт содержит нафталин и α-метилнафталин; аценафтена нет.
8. Продукт содержит нафталин и α-метилнафталин.
9. Продукт очень маслянистый и содержит α-метилнафталин.
10. Катализатор вначале очень активен, но затем дает однородный продукт с высокой степенью превращения.
11. Получается вначале маслянистый продукт, содержащий α-метилнафталин и нафталин.
12. Продукт содержит непрореагировавший аценафтен.

Дегидрогенизация аценафтена (по Кауфману и Вильямсу) [302]
(катализатор — окислы цинка, алюминия и кальция; разбавитель— водяной пар)

Температура опыта °C	Расход аценафтена (г/ч) на 1 л катализатора г/ч	Отношение водяной пар : аценафтен	Выход сырого продукта %	Температура плавления перекристаллизованного продукта °C
600	52	16 : 1	90	70—72,5
620	90	10 : 1	90	76,5—80
620	52	8 : 1	90	80—84
620	103	3 : 1	90	89—90
610	156	2,6 : 1	90	85—90

ол, толуол или пропилбензол) при 600—650 °C над обычным катализатором дегидрирования. Кажется сомнительным, чтобы названные растворители остались вполне инертными в условиях, указанных в патенте. К тому же работа с растворителем значительно усложнила бы процесс, что едва ли желательно в производстве.

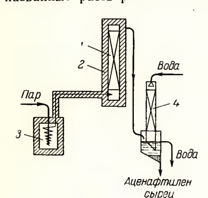


Рис. 4. Установка для получения аценафтилена по Кауфману и Вильямсу [302]:

1—катализатор; 2—изоляция и электрический обогрев; 3—пароперегреватель; 4—конденсатор.

Г. П. Петренко и М. М. Дашевский изучили дегидрогенизацию аценафтена над различными катализаторами с различными разбавителями, а также без катализаторов и разбавителя в температурных пределах 300—860 °C [764]. Было изучено влияние температуры и обычно используемых разбавителей на реакцию дегидрогенизации аценафтена без катализатора. В качестве разбавителей взяты водяной пар, азот и углекислый газ. Для сравнения проведена серия опытов без разбавителя. Было также исследовано влияние относительного количества разбавителя на выход аценафтилена. В табл. 14 показаны результаты, полученные при работе с водяным паром, азотом, углекислым газом и без разбавителя в пределах 680—860 °C.

Независимо от того, взят ли разбавитель и какой именно, во всех опытах содержание аценафтилена с повышением температуры

Влияние различных разбавителей на дегидрогенизацию аценафтена [764]

Температура °С	Без разбавителя		CO_2		N_2		Водяной пар	
	получено продукта* г	содержание аценафтилена %	получено продукта* г	содержание аценафтилена %	получено продукта* г	содержание аценафтилена %	получено продукта* г	содержание аценафтилена %
680	18,2	9,8	—	—	—	—	—	—
700	15,9	25,6	19,0	18,1	18,8	13,3	—	12,7
720	17,0	28,7	18,6	30,1	18,4	18,5	18,4	17,6
740	15,1	46,1	18,3	40,9	18,4	32,0	18,6	26,7
760	14,2	53,1	17,7	55,4	18,0	48,1	18,2	29,3
780	13,6	57,1	16,8	65,8	17,3	53,3	17,3	41,5
800	11,1	60,2	16,1	78,5	16,8	65,7	17,0	49,2
820	9,8	63,0	15,5	82,6	16,7	71,7	16,1	56,5
840	—	—	14,0	87,6	13,8	81,8	13,5	66,7
860	—	—	12,4	85,9	—	—	11,2	71,2

* В графе «получено продукта» показано количество технического аценафтилена, полученного из 20 *г* аценафтена после вакуумной перегонки сырого продукта дегидрогенизации.

возрастает, но одновременно увеличивается и количество побочных продуктов, главным образом полимеров аценафтилена. В опытах, которые проводились при высокой температуре и с малым количеством разбавителя или совсем без него, наблюдалось также и обугливание. В этих случаях из 20 *г* аценафтена получалось только 14—17 *г* продукта, который при перегонке в вакууме давал до 5 *г* неперегоняющегося остатка. Из-за указанных потерь, хотя в некоторых опытах и получался продукт с высоким содержанием аценафтилена (80—90%), общий выход был меньше, чем в опытах с продуктом, менее богатым аценафтиленом, но с меньшим осмолением в процессе дегидрогенизации.

В опытах с водяным паром с уменьшением относительного количества водяного пара и увеличением продолжительности пребывания паров аценафтена в печи возрастает содержание аценафтилена в продукте реакции. В то же время увеличивается и количество неперегоняющегося остатка. Максимальный выход аценафтилена в опытах с водяным паром в качестве разбавителя составил 50%.

В опытах с азотом при температуре до 800 °С лучшие результаты получаются с малым количеством (1,3 : 1) разбавителя. При 800—820 °С больше аценафтилена образуется при соотношении азот : аценафтен 2,3 : 1. При 840 °С аценафтилен получается с выходом 58,4% при соотношении азот : аценафтен 3,7 : 1. Этот

выход является вообще оптимальным в опытах с азотом. С повышением температуры (860—880 °С) выход аценафтилена падает.

В опытах, проведенных без разбавителя, реакция протекала при более низкой температуре, чем с разбавителями, но сопровождалась осмолением продукта. Максимальный выход аценафтилена (39,4%) получен при 780 °С. Выше этой температуры выход падает, а количество смолы достигает 30%.

Опыты с углекислым газом в качестве разбавителя оказались наиболее интересными из всех поставленных без катализатора. С углекислым газом было поставлено три серии опытов с соотношением углекислый газ : аценафтен 1,4 : 1; 2,8 : 1 и 3 : 1. При среднем разбавлении (2,8 : 1) получены лучшие результаты. Однако при 840 °С и выше содержание аценафтилена при таком разбавлении снижается и лучший выход получается с большим количеством разбавителя. При сравнении результатов, полученных в опытах с различными разбавителями (см. табл. 14), видно, что последние можно расположить в следующем нисходящем порядке по выходу аценафтилена:

$$CO_2 > N_2 > H_2O > \text{Без разбавителя}$$

Максимальный выход аценафтилена во всех сериях опытов без катализатора составлял (в %):

С углекислым газом . . .	68,5
С азотом	58,4
С водяным паром	50,0
Без разбавителя	39,4

Из сказанного выше видно, что без катализатора и разбавителя реакция протекает с удовлетворительной скоростью только при 780—850 °С, но при этой температуре реакция сопровождается значительным осмолением. При 680—720 °С остается много неизмененного аценафтена, а выход аценафтилена не превышает 20—30%. Из разбавителей лучшим оказался углекислый газ.

Ориентировочные опыты над пятиокисью ванадия с углекислым газом в качестве разбавителя дали малоудовлетворительные результаты.

Г. П. Петренко и М. М. Дашевский изучили также дегидрогенизацию аценафтена с разбавителем водяным паром над катализатором из окиси цинка (90 *г*), окиси алюминия (10 *г*) и сернокислого калия (3 *г*). С этим катализатором получены самые лучшие результаты. Некоторые результаты опытов этой серии приведены в табл. 15.

Следует отметить, что дегидрогенизация аценафтена сопровождается побочной реакцией—образованием нафталина, хотя и в небольших количествах. Еще В. Ипатьев и Н. Орлов установили, что при нагревании аценафтена с водородом в присутствии катализатора $CuO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ в течение 24 *ч* при 450—470 °С образуется нафталин [772].

ТАБЛИЦА 15

Дегидрогенизация аценафтена над $ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot K_2SO_4$ [1026]
(разбавитель — водяной пар; температура опытов 610 °C; 100 *г* аценафтена)

Весовое отношение $H_2O : C_{12}H_{10}$	Нагрузка на катализатор *г/л в ч*	Получено продукта *г*	Содержание аценафтилена в продукте %	Температура плавления продукта °C	Выход аценафтилена %
2,95 : 1	290	91,5	90	81—84	83,43
2,6 : 1	189	90,0	91,3	84—86	83,25
6,4 : 1	71,5	90,5	89,7	84—87	82,2
6,75 : 1	121	94,5	88,0	85—87	85,0
12 : 1	71,7	93,3	88,8	84—87,5	84,0

А. В. Голубева с сотр. дегидрировали аценафтен над окислами хрома и алюминия в вакууме при 640—650 °C. При скорости подачи 320—330 *г/ч* аценафтена на 1 *л* катализатора они получили

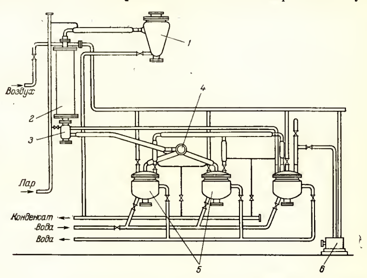


Рис. 5. Опытная установка на фенольном заводе (Донбасс) для получения аценафтилена из аценафтена [1163]:

1—плавильник-испаритель; *2*—реактор; *3*—ловушка для смолистых веществ; *4*—смотровой фильтр; *5*—приемники; *6*—вакуум-насос.

аценафтилен с выходом 88% [1161]. Авторы считают, что применение водяного пара при дегидрогенизации аценафтена не дает каких-либо преимуществ.

Дегидрирование аценафтена проводилось также на опытной установке (рис. 5) в стационарном режиме при 600—650 °C и остаточном давлении 10—15 *мм рт. ст.* Подача аценафтена 65 *г/ч* на 1 *л* катализатора обеспечивала получение продукта с содер-

жанием не менее 96% аценафтилена. Продолжительность рабочего цикла катализатора 27 *ч*. Регенерация катализатора от смолистых веществ осуществлялась пропусканием воздуха при 400—750 °С. Продолжительность регенерации катализатора—12 *ч*. Выход аценафтилена 80%. В оптимальных условиях содержание аценафтилена 97—98% [1163, 1328].

Из сказанного выше видно, что наиболее перспективным методом получения аценафтилена является метод каталитической дегидрогенизации аценафтена.

Свойства аценафтилена

Аценафтилен кристаллизуется из спирта в виде золотисто-желтых блестящих листочков. Т. пл. 92—93 °С, т. кип. 93—96 °С при 2 *мм* [297]. Растворяется во всех органических растворителях лучше, чем аценафтен. В метиловом спирте при 20 °С растворяется 17%, а при 50 °С—47% аценафтилена [302]. С тринитробензолом дает двойное соединение с т. пл. 221 °С [525]. Молекулярное соединение с тетрахлорфталевым ангидридом разлагается выше 200 °С [875]. Пикрат 1 : 1 (иголки из спирта) имеет т. пл. 201—202 °С (206 °С); он менее растворим, чем пикрат аценафтена, и этим пользуются для отделения аценафтилена от аценафтена.

Аценафтилен летуч уже при обыкновенной температуре [593].

При окислении аценафтилен дает нафталевую кислоту. С бромом реагирует на холоду и присоединяет 1 *моль* брома.

Аценафтилен легко полимеризуется и дает целый ряд полимеров, изучению которых много работ посвятил Дзевонский с сотр. [11, 12, 24, 25 и др.]

Впервые на способность аценафтилена полимеризоваться обратили внимание Бер и Ван-Дорп [2]. Они заметили, что бензольный раствор аценафтилена через некоторое время дает продукт уплотнения с т. пл. 226 °С. Дзевонский и Бахман нагреванием аценафтена с серой до 300 °С получили два продукта [11]: динафтилентиофен I и тринафтиленбензол II, который авторы коротко назвали декацикленом (см. схему на стр. 45 и табл. 16) [11, 12].

Свободный от примесей декациклен с выходом 15% получен нагреванием аценафтенона до 210 °С в присутствии антраниловой кислоты в качестве катализатора [1321].

Динафтилентиофен I, в отличие от тринафтиленбензола II, хорошо растворяется в кипящем бензоле, благодаря чему их легко отделить друг от друга. Оба эти соединения с бромом дают продукты замещения с выделением бромистого водорода. Первый из них при окислении образует нафталевый ангидрид, а второй в этих условиях не окисляется. Реакция образования этих двух соединений сопровождается обильным выделением сероводорода. Очевидно, вначале идет дегидрогенизация с последующим уплотнением образовавшихся продуктов.

Продукты термического и фотохимического превращения аценафтена V и аценафтилена VII (см. табл. 16)

Дзевонский и Рапальский [24] нашли, что при длительном действии прямого солнечного света аценафтилен димеризуется и дает динафтиленциклобутан VIII, который авторы назвали гептацикленом. Гептациклен образуется также из аценафтилена

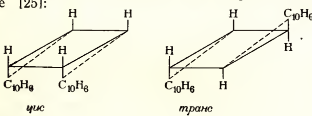
ТАБЛИЦА 16

Продукты термического и фотохимического превращения аценафтена и аценафтилена (см. схему на стр. 45)

№ по схеме	Эмпирическая формула и название соединения	Температура плавления °С	Окраска	Выход %	Литература
I	$C_{24}H_{12}S$ Динафтилентиофен	278	Красный	—	*11, 12*
II	$C_{36}H_{18}$ Декациклен (три-*пери*-нафтиленбензол)	387	Бронзово-красный	20	*12, 31, 185, 250, 1165, 1313, 1321*
III	$C_{54}H_{32}$ Лейкацен	250	Бесцветный	—	*184*
IV	$C_{30}H_{16}$ Халкацен (*пери*-динафтиленнафталин)	358—360	Медно-красный	—	*184*
VI	$(C_{12}H_8)_n$ Полиаценафтилен	340—350	Бесцветный	70—100	*31, 41*
VII	$C_{12}H_8$ Аценафтилен	92—93	Желтый	85	
VIIIa	$C_{24}H_{16}$ α-Гептациклен	306—307 с разл.	Бесцветный	20	*24, 25, 304, 310*
VIIIб	$C_{24}H_{16}$ β-Гептациклен	232—234	Бесцветный	80	*25*
IX	$C_{30}H_{16}$ Родацен (хиноидная форма халкацена)	338—340	Фиолетовый	—	*184*
X	$C_{48}H_{28}$ Флуороциклен	396—397	Желтый	30	*31, 185, 250, 299, 1091, 1313*
XI	$C_{24}H_{16}$ Диаценафтилиден	277	Желтый	—	*186, 1313*

Примечание. Динафтилентиофен I получен нагреванием аценафтена с серой до 300 °С.

под действием ультрафиолетовых лучей [310, 304]. В дальнейшем Дзевонский и Пашальский нашли, что в результате этой фотохимической реакции образуется два геометрических изомера α- и β-гептациклены, для которых авторы предлагают следующее строение [25]:



Изомеры отличаются друг от друга по растворимости (особенно в бензоле), кристаллической форме и температуре плавления. Один из них кристаллизуется в виде шелковистых иголок, другой — в призмах. Оба имеют один и тот же молекулярный вес, а при окислении оба дают нафталевый ангидрид. Пикраты образуются разные. Бром дает различные бромпроизводные. Превратить один изомер в другой авторам не удалось. Хорошие выходы получаются только при прямом освещении солнечными лучами. Концентрация раствора и растворитель не имеют особого значения для общего выхода. Однако от этих факторов в значительной мере зависит относительный выход обоих изомеров. Разведенный раствор бензола дает больше α-изомера, а в растворе лигроина образуется главным образом β-изомер.

При действии на аценафтилен соляной или серной кислотой получаются два продукта: димер $C_{24}H_{16}$ (XII), изомерный гептациклену. с выходом до 40% и аморфный продукт с т. пл. 185—190 °С, в отличие от первого, легко растворимый в бензоле [186]. Авторы полагают, что аморфный продукт является по крайней мере пентамером $(C_{12}H_8)_5$, но отличается от ранее описанного полимера аценафтилена $(C_{12}H_8)_{22}$. Пикрата не дает. Димер—ненасыщенное соединение. При восстановлении дает продукт $C_{24}H_{18}$, идентичный 9,9-диаценафтилу. Сначала, по мнению авторов, идет присоединение хлороводорода, после чего продукт димеризуется с отщеплением хлороводорода:

HC=CH → (+HCl) → H₂C—CHCl → (−HCl) → XII

Позже Дзевонский и Литинский нашли, что можно получить этот углеводород восстановлением диаценафтилиденона XIII или диаценафтилидендиона XIV:

XIII XIV

С бромом диаценафтилен образует два продукта (XV и XVI), из которых XV при окислении дает нафталевую кислоту, а XVI — 4-бромнафталевую [385]:

XV

XVI

Оба эти продукта интенсивно окрашены в желтый цвет.

Термохимическое превращение аценафтилена исследовали Дзевонский и Лейко [31]. Они нашли, что аценафтилен уже при нагревании до 90—100 °С переходит в полимер $(C_{12}H_8)_n$, представляющий собой аморфное, почти бесцветное вещество с т. пл. 340—350 °С (с разл.). Этот полимер отличается по своим свойствам как от аценафтилена, так и от фотополимеров. Он очень легко растворим уже на холоду в органических растворителях (хлороформ, бензол, нитробензол и др.). Молекулярный вес в среднем равен 3300, что примерно соответствует составу $(C_{12}H_8)_{22}$, т. е. $C_{264}H_{176}$. Эту величину авторы многократно получали как криоскопическим, так и эбулиоскопическим способом. При окислении полимер дает нафталевую кислоту. При нагревании выше температуры плавления (около 350 °С) полимер разлагается с частичным выделением аценафтилена.

Кемпбелл получил этот же полимер смешиванием эфирных растворов аценафтилена и иода в молекулярных количествах [41]. Если аценафтилен нагреть до более высокой температуры [385] (около 280—300 °С), то наряду с образованием указанного выше полимера идет очень интересная сложная побочная реакция, при которой образуется, с одной стороны, аценафтен, с другой — два более бедных водородом углеводорода, а именно: описанный выше декациклен II [$C_{36}H_{18}$, или $(C_{12}H_6)_3$] и флуороциклен [$C_{48}H_{28}$, или $(C_{12}H_7)_4$] — маленькие светло-желтые призмы или таблички с т. пл. 396 °С (испр.). Флуороциклен идентичен флуоресцирующему продукту, который образуется при нагревании гептациклена, и отличается наиболее высокой температурой плавления из приведенных полимеров аценафтилена, более трудной растворимостью и красивой голубовато-фиолетовой флуоресценцией растворов. Он окисляется легче декациклена и дает при этом нафталевый ангидрид. Это означает, что и здесь полимеризация

идет по углеродным атомам боковой цепи. Бром присоединяется к флуороциклену без выделения бромистого водорода и тогда его растворы не флуоресцируют.

Флуороциклену приписывают одну из двух форм (Ха или Хб); не исключен взаимный переход этих форм друг в друга.

VIII

Ха

Хб

Структура Хб хорошо объясняет, по мнению авторов, образование флуороциклена из двух молекул гептациклена с выделением двух молекул водорода.

Превращение аценафтилена при нагревании идет различным образом в зависимости от температурных условий и длительности нагрева. При низкой температуре и кратковременном нагревании образуется полиаценафтилен, а при более высокой температуре и более длительном нагревании идет сложная реакция с выделением водорода и образованием декациклена II и флуороциклена X наряду с аценафтеном (см. схему на стр. 45). Если аценафтилен нагревать около 30 *мин* при 280—290 °С, получаются полиаценафтилен (70—73%), аценафтен (3—4%), декациклен (2%) и флуороциклен (4—5%). Декациклен и флуороциклен были также выделены из продукта пиролиза аценафтена [1091].

Позднее флуороциклен вместе с декацикленом был получен окислением аценафтена окисью или перекисью свинца при 220—280 °С [250].

Образование флуороциклена из аценафтена авторы объясняют тем, что на первой стадии реакции получается аценафтилен,

который с аценафтеном образует флуороциклен; четыре нафтиленовых остатка в *пери*-положении связываются парой углеродных атомов в циклооктадиеновое кольцо, наличие которого, возможно, и обусловливает сильную флуоресценцию флуороциклена. Дзевонский и Сушко считают, что атомы водорода в центральном циклооктадиеновом кольце флуороциклена осциллируют и что существует подвижное равновесие между тремя формами этого полимера [299].

Флуороциклен устойчив при обыкновенной температуре, но при высокой температуре и уменьшенном давлении расщепляется количественно на аценафтилен и декациклен.

Флуороциклен реагирует с одной, двумя и тремя молекулами брома. С концентрированной азотной кислотой дает ди- и тринитродериват.

Дзевонский нашел, что при парофазной дегидрогенизации аценафтена, наряду с аценафтиленом как главным продуктом реакции, образуется и ряд других углеводородов, из которых автор выделил три, названные им халкаценом IV, родаценом IX и лейкаценом III [184]. Родацен является, по Дзевонскому, хиноидной формой халкацена, который может быть получен нагреванием родацена в растворе нитробензола. Лейкацен при нагревании разлагается на родацен и две молекулы аценафтилена.

Все перечисленные в табл. 16 соединения при окислении дают нафталевый ангидрид. Наиболее стойким к обычным окислителям является декациклен.

Аценафтилен как диенофил

Аценафтилен легко реагирует с диенами [1089, 1090, 1164]. Дильтей с сотр. впервые получили продукты диенового синтеза с использованием аценафтилена в качестве диенофила [478]. Хорнер и Мерц получили продукт конденсации (XVII) аценафтилена с тетрахлор-*о*-бензохиноном [844]:

Синтезировано также аналогичное бромпроизводное [761]. Хлорпроизводное XVII с *о*-фенилендиамином дает хиноксалин (т. пл. 254 °C) [844].

С 9-диазофлуореном XVIII аценафтилен образует 9,10-(9′-флуоренил)-аценафтен XIX с выходом 80% [898]:

XVIII XIX

С диазометаном аценафтилен не реагирует.

Получен продукт конденсации аценафтилена с сорбиновой кислотой [597]:

При окислении он дает нафталевый ангидрид.

Бергман получил с количественным выходом продукт конденсации (XXI) аценафтилена с дифенилизобензфураном XX [314]:

XX

XXI

Бергман нашел, что аценафтилен реагирует с диенами при 160—200 °С и дает гидрированные производные флуорантена. Например, из 1-фенилбутадиена и 1,4-дифенилбутадиена он получил

10-фенил- (XXII) и 10,13-дифенил-9,10,13,14-тетрагидрофлуорантен XXIII:

XXII XXIII

С дициклогексенилом XXIV идет конденсация с частичной дегидрогенизацией и образованием 10,11-бензо-12,13-тетраметилено-12,13-дигидрофлуорантена XXV. Бергман считает, что и флуорантен XXVI образуется при пирогенетических реакциях по диеновому синтезу из аценафтилена и бутадиена [625].

XXIV XXV

XXVI

По этой же реакции был получен ряд производных флуорантена из тетрациклона и аценафтилена и его бром- и нитропроизводных [1181].

Получены продукты конденсации XXVII и XXVIII аценафтилена с производными бутадиена [598]:

XXVII XXVIII

С гексахлорциклопентадиеном аценафтилен образует с высоким выходом очень стойкий продукт (т. пл. 192,4—194 °С) строения [1089]:

Ряд производных аценафтилена получен из аценафтенхинона [1203].

М. М. Дашевским с сотр. получен ряд галоидзамещенных аценафтилена, описанных в главе о галоидпроизводных. Все они являются, как и аценафтилен, окрашенными веществами от желтого до темно-оранжевого цвета. Все в большей или меньшей степени склонны к реакции полимеризации.

Быу-Хой и Лавит нашли, что при формилировании аценафтилена формильная группа вступает в пятичленное кольцо, так как продукт при окислении дает нафталевый ангидрид [1088].

Озонолиз аценафтилена изучали Каллиган с сотр. [1092]. Реакцию проводили озонированным воздухом при температуре —30 °С в метиловом спирте. Авторы приводят следующую схему протекающих реакций:

Описано также эмульсионное озонирование аценафтилена [1166].

Полимеры и сополимеры аценафтилена

Фловерс и Миллер [297, 840] получили полимер аценафтилена действием трехфтористого бора на раствор аценафтилена в хлорбензоле. По их методике 180 *г* аценафтилена растворяют в 500 *мл* хлорбензола, охлаждают раствор до 0 °С и пропускают через него трехфтористый бор в течение 2 *ч*. Продукт реакции осаждают из раствора метиловым спиртом. Это белый порошок; мол. вес 150 000; выход 100%.

Кинетика полимеризации аценафтилена в присутствии трехфтористого бора и катализаторов Циглера изучена японскими химиками [912, 1094].

Аценафтилен полимеризуется также при облучении рентгеновскими лучами [1175].

По английским патентам, смешанные полимеры получают из аценафтилена и эфиров многоатомных спиртов, содержащих остатки высыхающих или полувысыхающих масел [874, 1011]. По канадскому патенту, аценафтилен сополимеризуют с соединениями, содержащими группировку $CH_2{=}C<$ [312]. По английскому патенту, сополимеризацию аценафтилена проводят в водной эмульсии в присутствии инициаторов или без них [722]. По патенту тех же авторов, композицию, пригодную для переработки прессованием, получают смешением аценафтилена с 15—25% пластификатора (диметилнафталина и дибутилфталата) с последующей термической полимеризацией смеси при 125—150 °С [723, 760].

Обстоятельные работы по синтезу и изучению свойств полимеров и сополимеров на основе аценафтилена провели Кауфман и Вильямс [302, 1010] и одновременно Джонс [293].

Полимер аценафтилена с молекулярным весом 160 000 был получен эмульсионной полимеризацией с персульфатом калия в качестве инициатора. Он оказался мало пригодным к переработке из-за большой хрупкости [1161; см. также 1174].

Полимер аценафтилена—бесцветный аморфный порошок, хорошо растворимый в бензоле, толуоле, хлороформе и четыреххлористом углероде и нерастворимый в эфире, петролейном эфире, метиловом и этиловом спиртах и ацетоне. Он не изменяется при нагревании до 280 °С.

Практический интерес представляют сополимеры аценафтилена, которым за последние годы посвящено большое число работ. Описаны сополимеры аценафтилена с малеиновым ангидридом [1081, 1093], метилметакрилатом [1094], хлористым винилом [1095], бутилвиниловым эфиром [1171, 1172], акрилонитрилом [1173], винилпиридином [1176] и др. Подробнее описаны сополимеры аценафтилена со стиролом [293, 1161, 1167—1170].

Температура размягчения сополимера аценафтилена со стиролом оказалась во всех случаях выше, чем у полистирола [293].

Сополимеры аценафтилена со стиролом в различных соотношениях изучили А. В. Голубева с сотр. [1161]. Они установили, что полимер аценафтилена со стиролом (20 : 80) обладает повышенной по сравнению с полистиролом теплостойкостью при сохранении высоких диэлектрических свойств. Хороший продукт получается сополимеризацией аценафтилена с метилметакрилатом. Изучены были также сополимеры аценафтилена с изобутиленом, бутадиеном и этиленом. Изобутилен и этилен образуют с аценафтиленом продукты с низким молекулярным весом, а сополимер бутадиена дает хрупкие запрессовки [293, 290, 977].

Б. А. Розенберг с сотр. [1120] при попытке синтезировать ацетилаценафтилен ацетилированием аценафтилена в присутствии хлорной кислоты в качестве катализатора получили полимер ацетилаценафтилена с т. разм. 195—200 °C. Эти авторы получили также сополимеры аценафтилена со стиролом, винилтолуолом и инденом (1 : 1). Продукты ацетилирования полиаценафтилена и сополимера аценафтилена со стиролом имеют более высокую температуру размягчения, чем исходные полимеры [1167].

Сополимеризацией аценафтилена с дивинилбензолом (20%) и др. с последующим сульфированием сополимера получена катионообменная смола с хорошими показателями [1001, 1066, 1096, 1147, 1330].

Количественное определение аценафтилена

Описано несколько методов количественного определения аценафтилена. Кауфман и Вильямс разработали фотометрический метод определения аценафтилена с помощью спектрофотометра с ртутной лампой в качестве источника света. Метод основан на измерении окраски аценафтилена. В присутствии аценафтена точность определения 1%. В случае наличия загрязнений необходимо предварительно очистить сырой продукт хроматографированием на колонке с окисью алюминия или с силикагелем [298].

Линдсей описал хроматографический и УФ-спектрофотометрический метод количественного определения ряда углеводородов, в том числе аценафтена и аценафтилена [1148].

М. М. Дашевский и Г. П. Петренко изучали возможность использования бромо- или иодометрического метода определения аценафтилена. Они нашли, однако, что наряду с присоединением по двойной связи пятичленного кольца и бромированием ароматического ядра идет также и присоединение брома к ядру; последнее делает метод совершенно непригодным для количественного определения аценафтилена [1031]. Однако В. А. Баландина и З. Ф. Давыдова описали метод количественного определения аценафтилена в смеси с аценафтеном по Гюблю—Валлеру [1177].

Попытка использовать способность аценафтилена легко давать труднорастворимый полимер, который можно было бы

отделить от легкорастворимого аценафтена, дала отрицательный результат. Выяснилось, что разделение идет удовлетворительно только в случае высокого содержания аценафтилена в исследуемом продукте. При большом количестве аценафтена последний адсорбируется полимером аценафтилена и результаты получаются завышенные и непостоянные [1031].

Г. Л. Безбородко предложил метод определения аценафтилена в присутствии аценафтена гидрированием над платиновой чернью или палладием при обыкновенной температуре. Ошибка метода 3—3,5%. Аценафтен в этих условиях не гидрируется [1097].

Л. С. Соловейчик и А. П. Николаева разработали метод количественного определения аценафтилена, основанный на взаимодействии его с ацетатом ртути по двойной связи:

$$C_{10}H_6(HC{=}CH) + (CH_3COO)_2Hg + CH_3OH \longrightarrow C_{10}H_6(CH_3O{-}CH{-}CH{-}HgOOCCH_3) + CH_3COOH$$

Уксусная кислота оттитровывается щелочью. Продолжительность определения 40—50 *мин* [1178].

Колориметрическое определение аценафтилена на колориметре типа КОЛ-1М с синим светофильтром № 7 и стандартным раствором (0,2 *г* аценафтилена в 100 *мл* спирта) дает ошибку определения ±3% [1031].

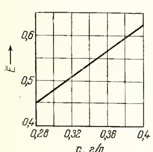


Рис. 6. Зависимость оптической плотности (E) от концентрации аценафтилена (c) [1031].

Лучшие результаты были получены на монохроматоре УМ-2 с селеновым фотоэлементом. Определение проводилось в области спектра с длиной волны 425 *ммк* при толщине слоя 20 *мм* и концентрациях 0,03—0,04 *г* аценафтилена в 100 *мл* этилового спирта. В этой области концентраций изменение оптической плотности растворов аценафтилена подчиняется закону Бера. На рис. 6 приведена кривая, показывающая изменение оптической плотности растворов аценафтилена в зависимости от концентраций. Ошибка не превышает 1% [1031].

В. Д. Безуглый с сотр. разработали метод полярографического определения аценафтилена. Относительная ошибка определения ±3% [1179].

Ориентировочным методом определения содержания аценафтилена в смесях может служить измерение температуры плавления смесей (табл. 17).

ТАБЛИЦА 17

Температуры плавления смесей аценафтен — аценафтилен по Кинестону и Джонсу [701]

Содержание, %		Температура плавления °C	Содержание, %		Температура плавления °C
аценафтилен	аценафтен		аценафтилен	аценафтен	
0	100	95	52,2	47,8	76
10	90	90,5	56	44	77,4
20	79,9	80,5	59,2	40,8	78,5
30,1	69,9	81,0	70,1	29,9	82,5
39,8	60,2	75,0	76,8	23,2	85
44	56	73,0	90	10	90
47,9	52,1	74,5	100	0	93

ГЛАВА
V

Галоидпроизводные аценафтена

Аценафтен легко хлорируется и бромируется уже при обычной температуре в органических растворителях. Наиболее уязвимыми являются положения 4 и 5. После вступления атома галоида в положение 4 одного из шестичленных колец второе кольцо легко присоединяет четыре атома галоида с одновременным замещением в пятичленном кольце. Таким образом, галоидирование аценафтена двумя или больше молекулами хлора или брома ведет к образованию продуктов присоединения и замещения в ароматическом ядре и в пятичленном кольце.

Хлорирование аценафтена

Хлорирование аценафтена впервые изучали Кеблер и Нортон [397]. Они пропускали хлор в расплавленный аценафтен и получили густое вязкое масло с плотностью 1,43 *г/см*³, по данным анализа соответствовавшее трихлораценафтену.

В ряде работ [48, 86, 175, 190, 1108] описано получение различных монохлорпроизводных аценафтена через амины по Зандмейеру.

Кромптон и Уокер [399] нашли, что действие хлористого сульфурила на раствор аценафтена в хлороформе дает лучшие результаты, чем хлорирование хлором. Хлорирование аценафтена с помощью хлористого сульфурила применялось также для получения дихлораценафтенов как в присутствии катализаторов [707, 735, 884], так и без них [29]. При действии на аценафтен избытка хлористого сульфурила или смеси хлора с сернистым ангидридом получены полихлорпроизводные аценафтена.

Описан метод хлорирования аценафтена хлором при ярком солнечном освещении в растворе четыреххлористого углерода [303].

Интерес представляют работы Н. Н. Ворожцова мл. и А. И. Точилкина [1036], которые синтезировали 2- и 3-хлораценафтены

термическим разложением двойных галогенидов аценафтендиазония с хлористым цинком. Последние были получены из соответствующих аминоаценафтенов с выходом 84—96%.

Рядом авторов подробно изучалось влияние различных условий на глубину и скорость хлорирования аценафтена. Одним из важных факторов является выбор растворителя. Так, Пайяр и Фаварж [47] изучили влияние различных растворителей на выход 4-хлораценафтена. Из испытанных ими растворителей (хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, этиловый спирт, уксусная кислота и др.) лучшие результаты дала уксусная кислота. Однако М. М. Дашевский и А. П. Каришин [237] нашли, что уксусная кислота как растворитель мало пригодна, так как в этом случае наряду с 4-хлораценафтеном образуется значительное количество некристаллизующихся маслообразных продуктов, которые, по-видимому, являются хлорзамещенными в пятичленном кольце или продуктами превращения этих хлорзамещенных.

Эти авторы исследовали условия хлорирования аценафтена до моно- и дихлорпроизводных в присутствии различных катализаторов и без них. Из растворителей были испробованы уксусная кислота, бензол, этиловый спирт и эфир. Независимо от взятого растворителя и катализатора во всех опытах получается часть хлорпродуктов с подвижным хлором. Растворители также оказывают существенное влияние на соотношение образующихся хлорпродуктов. Уксусная кислота и эфир дают наибольшее количество хлорпродуктов с подвижным хлором; 75%-ный этиловый спирт—наименьшее. Хлорирование в растворе 75%-ного этилового спирта (5 *мл* спирта на 1 *г* аценафтена) проводилось при температуре кипения раствора. Выход 4-хлораценафтена при работе без катализатора в растворе этилового спирта колебался в пределах 80—90% от теории. Продукт реакции по анализу содержит теоретическое количество хлора (около 18,85%), но плавится значительно ниже (55—64 °С), чем индивидуальный 4-хлораценафтен, что связано, по-видимому, с загрязнением продукта реакции изомерными хлораценафтенами. Перекристаллизации из спирта, необходимые для очистки, значительно снижают выход 4-хлораценафтена.

Прямым хлорированием аценафтена рассчитанным количеством хлора в водно-спиртовом растворе получен с выходом 55% 4,5-дихлораценафтен [237]. При прямом хлорировании аценафтена избытком хлора в органических растворителях получается некристаллизующийся продукт смолистого характера, из которого индивидуальные полихлориды выделить не удается. Если же вести хлорирование в уксусной кислоте хлористым сульфурилом или смесью хлора и сернистого ангидрида, то уже в процессе хлорирования выпадает кристаллический осадок, из которого нетрудно выделить индивидуальные продукты.

Следующим существенным фактором, влияющим на ход хлорирования аценафтена, является выбор катализатора. Многие авторы в качестве катализатора хлорирования аценафтена рекомендуют иод [47, 735, 738, 884, 894]. Он оказался лучшим катализатором монохлорирования. Выход 4-хлораценафтена в присутствии иода достигает 70% [47, 735, 738, 884, 894]. М. М. Дашевский и А. П. Каришин [237] исследовали условия хлорирования аценафтена до моно- и дихлорпроизводных. При этом хлорирование проводилось в присутствии железа, иода, алюминия, висмута, меди, свинца, серы и без катализатора. Показано, что в присутствии железа и меди особенно увеличивается количество хлорпроизводных с подвижным хлором.

Японские химики [884] исследовали применение олова, железа, алюминия и цинка в качестве катализаторов хлорирования аценафтена с целью получения дихлорпроизводного — 4,5-дихлораценафтена. Они нашли, что если хлорировать аценафтен хлором в присутствии цинковой пыли, можно избежать образования смолистых веществ. Максимальный выход 4,5-дихлораценафтена— 52,6%.

М. М. Дашевский и Г. П. Петренко изучали условия хлорирования аценафтена хлористым сульфурилом в присутствии хлористого алюминия и некоторых других катализаторов до 4,5-дихлораценафтена [707]. В оптимальных условиях 4,5-дихлораценафтена образуется около 75—78% от теории. Одновременно получается около 10% монохлораценафтена и 10—15% смолы. Из испытанных катализаторов (хлористый алюминий, хлорное железо, иод, сера, пиридин) лучшие результаты дал хлористый алюминий.

В отсутствие катализатора, как и в присутствии иода, образуется много смолы и соответственно уменьшается выход дихлорида.

Хлорпроизводные аценафтена

В настоящее время описаны все четыре теоретически возможных изомера монохлораценафтена.

4-*Хлораценафтен* изучен значительно лучше других изомеров. Бесцветные пластинки (из спирта). Т. пл. 70,5 °С, т. затв. 69,8 °С; т. кип. 319,2 °С при 770 *мм*. Плотность 1,1955 *г/см*³ при 69,8 °С [170, 402]. Пикрат 1 : 1, т. пл. 137 °С. Дипольный момент 2,5 D [1139]. Окисляется 4-хлораценафтен легче, чем аценафтен.

4-Хлораценафтен I синтезирован впервые Кромптоном и Кириа [170] действием эквимолекулярного количества хлора на раствор аценафтена в хлороформе. Они окислили его до 4-хлорнафталевой кислоты II и дальше сухой перегонкой медной соли этой кислоты получили α-хлорнафталин III, чем доказали его строение как 4-изомера I:

$H_2C—CH_2$ → HOOC COOH →

Cl Cl Cl

I II III

Закс и Мозебах получили этот же изомер из 4-нитроаценафтена через амин по Зандмейеру [48].

В присутствии иода в качестве катализатора при 80 °С действием эквимолекулярного количества хлора на раствор аценафтена в уксусной кислоте [47] 4-хлораценафтен получен с выходом 82,7% на вступивший в реакцию аценафтен и 70% на взятый в реакцию аценафтен. Смола образуется с выходом 17% от аценафтена, взятого в реакцию. С увеличением количества пропущенного хлора от 1 до 2 *моль* на 1 *моль* аценафтена количество смолы увеличивается, а 4-хлораценафтена — уменьшается. Дихлораценафтен обнаружен лишь в ничтожном количестве. При хлорировании аценафтена в метиловом спирте в присутствии иода 4-хлораценафтен получается также с выходом 70% [738, 894].

Если сырой хлорпродукт сразу подвергнуть перегонке при пониженном давлении, то отгоняется продукт, содержащий хлор только в ядре, а в перегонной колбе остается черная смолистая масса, являющаяся смесью продуктов, содержащих хлор в пятичленном кольце, например:

$H_2C—CHCl$ → HC=CH → ClHC—CHCl → HC=CCl →

→ [—CH—CCl—]$_n$

3-*Хлораценафтен* V получен Морганом и Стэнли [175, 190] из 3-аминоаценафтена по Зандмейеру. Бесцветное масло с приятным запахом. Т. кип. 290 °С. Пикрат 1 : 1, т. пл. 79—80 °С.

2-*Хлораценафтен* IV получен таким же путем Морганом и Гаррисоном [86] из 2-аминоаценафтена с выходом 45%. Бесцветные иглы. Т. пл. 76—77 °С.

Описан ряд комплексов моногалоидаценафтенов с тринитрофлуореноном и сняты УФ-спектры 2-, 3- и 4-хлораценафтенов, а также других галоидаценафтенов [1036].

9-*Хлораценафтен* VI был получен Джонсом [303] хлорированием аценафтена при ярком солнечном освещении в растворе четыреххлористого углерода. По Джонсу, это нестойкое желтое масло, которое легко отщепляет хлористый водород и образует

полимер аценафтилена. Кемпбелл с сотр. получили этот изомер действием хлористого водорода на аценафтенол-9. Они описывают это соединение как кристаллический продукт с т. пл. 41—43 °С [507].

$H_2C—CH_2$ Cl V; $H_2C—CH_2$ Cl V; $H_2C—CHCl$ VI; $H_2C—CH_2$ Cl Cl VII

Описано только два изомерных дихлораценафтена.

4,5-*Дихлораценафтен* (VII). Бесцветные шелковистые иголки (из спирта). Т. пл. 169—170 °С. Дипольный момент 3,85 D [1139]. Из концентрированных спиртовых растворов осаждается красно-оранжевый пикрат, разлагающийся при промывании. Окисляется 4,5-дихлораценафтен труднее, чем 4-хлораценафтен. При попытке заменить оба атома хлора на карбоксильные группы через магнийорганическое соединение была выделена только 4-хлораценафтен-5-карбоновая кислота (даже при использовании большого избытка магния) [1184].

Морган и Гаррисон [86] синтезировали 4,5-дихлораценафтен действием хлористого сульфурила на 4-хлораценафтен в растворе хлороформа. Японские химики в этих же примерно условиях, но в присутствии иода (3%) в спиртовом растворе, получили 4,5-дихлораценафтен с выходом 52—58% [735, 884].

9,10-*Дихлораценафтен* IX получен Кемпбеллом [41] действием эквимолекулярного количества хлора на раствор аценафтилена VIII в четыреххлористом углероде (т. пл. 115 °С):

HC=CH VIII $\xrightarrow{Cl_2}$ ClHC—CHCl IX $\xrightarrow{-HCl}$ HC=CCl X $\longrightarrow$ HOOC COOH XI (IX → XI)

По данным Роджерса и Кристола, в этих условиях получается *цис*-изомер с дипольным моментом 2,97 D и т. пл. 113—114 °С [879].

Если на аценафтилен действовать иоддихлорбензолом, получается *транс*-изомер 9,10-дихлораценафтена с т. пл. 67—68 °С и дипольным моментом 2,04 D [879, 453]. Этот же изомер получается при действии на аценафтилен монохлормочевины [906].

9,10-Дихлораценафтен кристаллизуется в белых блестящих пластинках (из спирта—иглы). Он нестоек, легко отщепляет хлористый водород уже при нагревании спиртового раствора с образованием 9-хлораценафтилена X. При окислении дает наф-

талевую кислоту XI, свободную от хлора, чем доказывается расположение обоих атомов хлора в пятичленном кольце.

Полихлорпроизводные аценафтена [415, 704]. Как уже упоминалось выше, выделение индивидуальных полихлораценафтенов из реакционной смеси является весьма сложной задачей. Однако при проведении хлорирования в растворе уксусной кислоты удается выделить индивидуальные продукты. При проведении хлорирования аценафтена избытком хлора (до 10 : 1) в реакцию вступает лишь 4—6 молекул хлора. Если пропущено больше 5 *моль* хлора (вместе с SO_2), в реакционной смеси появляется хлористый сульфурил, количество которого растет с увеличением количества пропущенного хлора (и SO_2). Сравнительно легко вступают в реакцию четыре молекулы хлора. Далее, несмотря на большое количество пропущенного хлора, содержание его в хлорпродукте увеличивается незначительно. Это подтверждается и анализом хлорпродукта на содержание галоида. Количество подвижного хлора не превышает в среднем двух атомов на молекулу аценафтена. Из продукта полихлорирования аценафтена сравнительно легко выделяются пента- и гексахлорид. Для получения полихлоридов хлорирование ведут следующим образом.

К 30 *г* аценафтена добавляют 45 *мл* ледяной уксусной кислоты, катализатор и пропускают 3—5 *моль* сухого хлора на 1 *моль* аценафтена (хлор предварительно смешивают с равным объемом сернистого ангидрида). Реакционную колбу все время встряхивают и охлаждают, поддерживая температуру 10—15 °С. Весь аценафтен постепенно переходит в раствор, а к концу хлорирования начинает выпадать кристаллический осадок. На следующий день осадок отфильтровывают, промывают трижды уксусной кислотой, затем эфиром и сушат. Количество полученных кристаллов примерно равно количеству взятого в реакцию аценафтена. Кристаллы представляют собой смесь пентахлордигидро- и гексахлортетрагидроаценафтена в соотношениях, зависящих от условий хлорирования. С 3—4 *моль* хлора в присутствии иода (2%) получается больше гексахлорида, а в присутствии хлорного железа (2%)—больше пентахлорида. Сырой продукт перекристаллизовывают из дихлорэтана или бензола. Гексахлораценафтен выпадает в виде крупных тяжелых кристаллов; одновременно пентахлораценафтен выделяется в виде мелких, более легких кристаллов. Последние отделяют отмучиванием, а на дне кристаллизационной колбы остаются кристаллы гексахлорида. Их снова перекристаллизовывают из того же растворителя. Длительного кипячения следует избегать из-за возможного частичного разложения продукта. Отмученный пентахлорид также перекристаллизовывают из бензола или дихлорэтана.

Доказательства строения полученных описанным путем пента- и гексахлоридов аценафтена посредством превращения их в другие химические соединения приведены в схемах на стр. 64 и 65.

Образование 1,2,3,4,5,9 (или 10)-гексахлор-1,2,3,4-тетрагидроаценафтена и его превращения [415, 704]

$H_2C—CH_2$ (9, 10; 1–8) $\xrightarrow{Cl_2;\ SO_2}$ $H_2C—CHCl$ (XII)

Cl_2; $Cl_2 + SO_2$; $Na_2Cr_2O_7$; KOH; Cl_2; HgO; $KMnO_4$

HC=CH; ClHC—CHCl; HC=CCl; HOOC COOH; COOH; Cl

XII

XIII

Превращения 3,4,5,9,10-пентахлор-3,4-дигидроаценафтена

$$CIHC—CHCl\ (XIV) \rightarrow HC=CCl$$

$Na_2Cr_2O_7$ → HOOC COOH (XV); $Na_2Cr_2O_7$ → HOOC COOH (XVI)

XV —HgO→ 1,8-дихлорнафталин; XVI —HgO→ дихлорнафталин

XV, XVI —$KMnO_4$→ COOH, COOH, COOH (Cl)

Образование разных дихлорнафталевых кислот (XV и XVI) можно объяснить тем, что отщепление хлористого водорода от пентахлордигидроаценафтена XIV идет в кислой среде главным образом по уравнению (1) и в щелочной среде по уравнению (2):

XIV —(1), −HCl→ ClHC—CHCl (Cl, Cl)

XIV —(2), −HCl→ ClHC—CHCl (Cl, Cl)

То же наблюдается у гексахлорантрацена, который по-разному отщепляет хлористый водород в кислой и щелочной средах [52].

Превращение гексахлортетрагидроаценафтена XII в пентахлордигидроаценафтен XIV можно представить уравнением:

$$\text{XII} \xrightarrow{-HCl} [\;] \underset{-Cl_2}{\overset{+Cl_2}{\rightleftarrows}} \text{XIV}$$

О большей подвижности атомов хлора в положениях 1 и 2 говорит также образование 4,5-дихлорнафталевой кислоты XIII при окислении гексахлортетрагидроаценафтена XII.

2,4,5,7-*Тетрахлораценафтен* получен [1108] из 4,5-дихлор-2,7-диаминоаценафтена через диазосоединение по Зандмейеру. Т. пл. 217—218 °С. Выход 57% на диамин.

В литературе имеются также указания на получение других производных аценафтена неустановленного строения [32, 552] с большим содержанием хлора.

Бромирование аценафтена

Прямое бромирование аценафтена бромом осуществлено рядом авторов в среде различных органических растворителей: в эфире [44, 399], хлороформе [23, 168, 408], метаноле и этаноле [416, 1184], а также в водном спирте [416].

М. М. Дашевский с сотр. [414, 704] установили, что при бромировании аценафтена в органических растворителях в первую очередь образуется почти количественно 4-бромаценафтен. Далее, в зависимости от условий, в которых проводится бромирование, образуется преимущественно 4,5-дибромаценафтен или идет присоединение брома к ядру и бромирование пятичленного кольца с образованием в процессе бромирования тетра- и дигидрополибромпроизводных аценафтена. Наряду с прямым бромированием для получения производных аценафтена, бромированных в пятичленном кольце, весьма часто применяют N-бромсукцинимид как для получения монобромаценафтенов [314, 976], так и дибромаценафтена [453, 733, 940]. Некоторые бромпроизводные аценафтена, так же как и хлорпроизводные, получены из соответствующих аминов по Зандмейеру [48, 86]. Джонсом [303] описано прямое бромирование аценафтена на ярком солнечном свету, при этом бром вступает в пятичленное кольцо с количественным образованием 9-бромаценафтена и далее 9,10-дибромаценафтена.

По исследованиям М. М. Дашевского, при бромировании аценафтена в четыреххлористом углероде на ярком солнечном свету бром идет преимущественно в пятичленное кольцо (около 85%), однако частично бромируется и ароматическое ядро (около 15%). При действии иодоводорода (HBr, HCl) на аценафтенол-9 образуются соответствующие галоидзамещенные. Однако они настолько нестойки, что получить их в аналитически чистом виде автору не удалось [726].

9-Бромаценафтен (т. пл. 68—69 °С) получен также с выходом 85% действием дейтерийбромида на аценафтилен [1183].

Описано также бромирование аценафтена в пятичленное кольцо дибромдиметилгидантоином [811].

Метод получения 3-бромаценафтена (и некоторых других моногалоидаценафтенов) путем разложения галогенидов аценафтендиазония с галоидным цинком впервые описан Н. Н. Ворожцовым мл. и А. И. Точилкиным [1036, 1105].

Бромпроизводные аценафтена

Из монобромпроизводных аценафтена лучше других изучены 4-бромаценафтен и 9-бромаценафтен.

4-*Бромаценафтен*. Свойства 4-бромаценафтена описаны многими авторами [111, 402, 408, 409]. Бесцветные иглы (из спирта). Т. пл. 54—55 °С (58 °С), т. кип. 195 °С при 12 *мм*. Плотность 1,4397 *г/см*^{3}. Пикрат, т. пл. 114 °С. 4-Бромаценафтен дает эвтектическую смесь с 4-хлораценафтеном (т. пл. 41,5 °С) и с 4-иодаценафтеном (т. пл. 32,5 °С).

Блюменталь [44] и позже Кромптон и Уокер [399] получили монобромаценафтен смешением эфирных растворов аценафтена и брома в молекулярных соотношениях. Бромированием аценафтена в растворе хлороформа Гребе получил этот же монобромаценафтен [23] и доказал его строение как 4-изомера следующим образом. Бромаценафтен был окислен до бромнафталевой кислоты, кальциевая соль которой в результате сухой перегонки дала α-бромнафталин:

Закс и Мозебах подтвердили это строение синтезом 4-бромаценафтена из 4-аминоаценафтена через диазосоединение [48].

М. М. Дашевский и А. П. Каришин получили 4-бромаценафтен бромированием аценафтена в водно-спиртовом растворе парами брома при температуре кипения раствора [416]. Лучший выход

5*

и продукт с более высокой температурой плавления получается бромированием аценафтена в растворе метилового спирта при охлаждении льдом. К 30,8 *г* аценафтена (0,2 *моль*) приливают 150 *мл* метилового спирта, охлаждают до 0 °С и при работающей мешалке приливают по каплям в течение 2 *ч* раствор 11 *мл* брома в 50 *мл* метилового спирта. Размешивают еще 2 *ч*, поддерживая температуру не выше 0 °С, отсасывают выпавшие кристаллы и промывают их холодным метиловым спиртом. Получают 37,9 *г* 4-бромаценафтена с т. пл. 50—52,5 °С. Из маточного раствора после отгонки спирта получают 7,75 *г* продукта с более низкой температурой плавления, из которого перекристаллизацией можно выделить еще 3,5—4,5 *г* 4-бромаценафтена. Общий выход 90% от теории. При работе в этих условиях с этиловым спиртом выход ниже и качество продукта хуже.

4-Бромаценафтен легко окисляется и дает 4-бромнафталевую кислоту с высоким выходом. На промежуточных продуктах окисления остановиться трудно. С цианистой медью в пиридине при 300 °С 4-бромаценафтен превращается в аценафтен [1246].

9-*Бромаценафтен* получен сравнительно недавно. Барнес и Бергманн [314] нашли, что N-бромсукцинимид в четыреххлористом углероде бромирует аценафтен в пятичленное кольцо. Росс, Финельштейн и Петерсон получили по этому методу 9-бромаценафтен в виде некристаллизующегося масла. Продукт был идентифицирован как аценафтил-9-триметиламмонийбромид (выход 62—75%) [651].

Эти же авторы нашли, что при замене четыреххлористого углерода диметилформамидом в качестве растворителя N-бромсукцинимид бромирует аценафтен в ядро и получается 4-бромаценафтен с выходом 98%.

Го и Калописсис [405] получили 9-бромаценафтен действием бромистого водорода на уксуснокислый раствор аценафтенола-9 с выходом 80% от теории. Эти авторы приводят для 9-бромаценафтена т. пл. 73 °С, тогда как Джонс описывает это соединение как масло, не кристаллизующееся при комнатной температуре (обе работы опубликованы в 1949 г.). 9-Бромаценафтен синтезировали также действием трехбромистого фосфора на аценафтенол-9 [990]. Авторы указывают для него т. пл. 70,5—71,5 °С. 9-Бромаценафтен получен также при бромировании аценафтена с помощью N-бромсукцинимида в присутствии перекиси бензоила [976]. 9-Бромаценафтен нестоек и уже при нагревании, быстрее в присутствии щелочей, отщепляет бромистый водород и дает аценафтилен и продукт его полимеризации:

$$H_2C\text{—}CHBr\ (\text{аценафтен}) \xrightarrow[-HBr]{} HC\text{=}CH\ (\text{аценафтилен}) \longrightarrow \left[\text{—}CH\text{—}CH\text{—}\right]_n$$

2-*Бромаценафтен* был получен Морганом и Гаррисоном из 2-аминоаценафтена по Зандмейеру. Т. пл. 78 °С [86]. 3-Бромаценафтен и его синтез см. стр. 67.

Из всех возможных изомеров дибромаценафтена описано четыре.

9,10-*Дибромаценафтен* XVII получен Блюменталем действием 1 *моль* брома на 1 *моль* аценафтилена [44]. Т. пл. 121—123 °С (124 °С). 9,10-Дибромаценафтен получен также нагреванием аценафтена с 2 *моль* N-бромсукцинимида в четыреххлористом углероде. Выход—56% [733, 940]. Грин с сотр. и др. считают, что в этих условиях получается *транс*-изомер с т. пл. 124—125 °С [940, 453]. Из продукта бромирования аценафтена N-бромсукцинимидом с бруцином выделен оптически активный 9,10-дибромаценафтен с т. пл. 125—127 °С [940]. Кристол с сотр. также принимают, что 9,10-дибромаценафтен, полученный бромированием аценафтена N-бромсукцинимидом или действием брома на аценафтилен, является *транс*-изомером; это доказывается измерением дипольного момента [453]. Этот дибромид, как и все известные галоидзамещенные в пятичленном кольце, очень нестоек, легко отщепляет бромистый водород, а образующийся при этом 9-бромаценафтилен XVIII частично полимеризуется.

При длительном нагревании процесс полимеризации протекает практически до конца:

HC═CH → (Br_2) → BrHC—CHBr (XVII) → ($-HBr$) → HC═CBr (XVIII) → [—CH—CBr—]$_n$ (X)

Попытка отщепить от бромаценафтилена XVIII еще одну молекулу бромистого водорода, чтобы получить продукт с тройной связью, дала отрицательный результат. Это не удается даже при нагревании бромаценафтилена с спиртовым раствором едкого кали при 140 °С [44].

При действии эквивалентного количества брома на 9-бромаценафтилен идет бромирование ядра с выделением бромистого водорода, а не присоединение по месту двойной связи [44].

4,5-*Дибромаценафтен* XIX получен прямым бромированием аценафтена парами брома в спиртовом растворе [416, 1184]. Т. пл. 140 °С, т. кип. 203 °С при 3 *мм*. 4,5-Дибромаценафтен легко окисляется хромпиком до 4,5-дибромнафталевой кислоты XX (ее ангидрид имеет т. пл. 260 °С):

→ Br Br (XIX) → HOOC COOH, Br Br (XX)

4,9-*Дибромаценафтен* XXII получен бромированием аценафтенола-9 XXI в уксуснокислом растворе. Т. пл. 116—117 °С. Выход 75%. При окислении он дает 4-бромнафталевый ангидрид XXIII [405]. Этот же дибромид получен бромированием 9-ацетоксиаценафтена [859].

HOHC—CH_2 → (Br_2; HBr) → BrHC—CH_2 (4-Br) → OC—O—CO (4-Br)

XXI XXII XXIII

С натриймалоновым эфиром 4,9-дибромаценафтен дает 4-бром аценафтил-9-уксусную кислоту [859].

4,10-*Дибромаценафтен* XXIV (т. пл. 100—101 °С) синтезирован из 4-бромаценафтена по схеме [564]:

H_2C—CH_2 (4-Br) → ($Pb(CH_3COO)_4$) → H_2C—CHOH (4-Br) → H_2C—CHBr (4-Br)

XXIV

Полибромпроизводные аценафтена. В литературе описано несколько тетрабромпроизводных аценафтена, строение которых не было установлено.

Эван и Коган [277] описали тетрабромид с т. пл. 161—162 °С (с разл.), который они получили бромированием аценафтилендибромида (9,10-дибромаценафтена) бромом в сероуглероде.

Ремо де Фаци [408] бромировал аценафтен в растворе хлороформа. Из продукта реакции кроме 4-бромаценафтена выделен тетрабромид с т. пл. 169—170 °С. Автор считает его идентичным с тетрабромидом, полученным Эваном и Коганом.

Майер и Кауфман описали тетрабромид с т. пл. 180—181 °С, полученный ими обработкой гексабромаценафтена (о нем см. ниже) кипящим концентрированным водным раствором едкого кали [168].

Джуа, Карпиньяно и Амброзо выделили из продуктов пербромирования аценафтена тетрабромид с т. пл. 178 °С наряду с гексабромидом с т. пл. 174 °С [569]. Авторы приписывают этому соеди-

нению строение 3,4,9,10-тетрабром-3,4-дигидроаценафтена XXV, так как при действии щелочи отщепляются 2 молекулы бромистого водорода, а при окислении он дает 4-бромнафталевую кислоту XXVI:

BrHC—CHBr, H, Br, Br H — XXV → HC═CBr, Br → HOOC COOH, Br — XXVI

Карпиньяно описал тетрабромаценафтилен с т. пл. 194—195 °С, полученный бромированием аценафтена 8 *моль* брома [698, 1185].

М. М. Дашевский с сотр. проверили методики перечисленных выше авторов и нашли, что в указанных ими условиях при прямом бромировании наряду с продуктами меньшей степени бромирования, содержащими бром в ядре и цепи, образуется главным образом гексабромид и продукты его превращения. Описанные этими авторами тетрабромиды по температуре плавления (142,5—143 °С и 162—163 °С) и свойствам близко подходят к трибром- и пентабромаценафтенам, полученным из гексабромида [704, 414].

Гексабромаценафтен впервые получил Блюменталь [44] действием 2 *моль* брома на 1 *моль* аценафтена в сероуглероде.

Эван и Коган действием окиси свинца на этот гексабромид получили с очень малым выходом продукт с т. пл. 126—129 °С состава $C_{12}H_4O_2Br_2$. Этот же гексабромид несколько подробнее описан Майером и Кауфманом, которые, получив этот гексабромид действием 4 *моль* брома на раствор 1 *моль* аценафтена в хлороформе, безуспешно пытались установить его строение [168]. Джуа с сотр. [569] считают, что при бромировании аценафтена по Майеру и Кауфману [168] получается 35% гексабромида и 30% тетрабромида.

В работах М. М. Дашевского с сотр. [414] показано, что при бромировании аценафтена избытком брома в зависимости от условий бромирования образуется преимущественно 4,5-дибромаценафтен XIX или 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,3,4,5,10(или9)-гексабромаценафтен XXVII. Последний уже в процессе бромирования частично превращается в 3,4-дигидро-3,4,5,9,10-пентабромаценафтен XXVIII с отщеплением бромистого водорода. Одновременно, по-видимому, образуются нестойкие бромзамещенные в пятичленном кольце соединения, которые дают продукты уплотнения смолистого характера. Из сложной смеси образующихся бромпродуктов легче всего выделяются гекса- и пентабромиды (XXVII и

XXVIII) вследствие их относительно малой растворимости в обычных органических растворителях.

XXVII → XXVIII

Описана методика синтеза гексабромаценафтена [414]. К 100 *г* аценафтена и 150 *мл* четыреххлористого углерода или хлороформа при охлаждении до 10—15 °C и частом взбалтывании прибавляют раствор 140 *мл* брома в 200 *мл* четыреххлористого углерода (или хлороформа). Аценафтен постепенно переходит в раствор, после чего начинается обильное выделение кристаллов. Полученный продукт оставляют на несколько часов, затем отсасывают кристаллический осадок и промывают его последовательно эфиром (трижды по 80 *мл*) и горячим спиртом (трижды по 200 *мл*). Получают 180—200 *г* бесцветных кристаллов. В продукте найдено 73,89 и 73,84% брома; вычислено для пентабромида $C_{12}H_7Br_5$—72,55%, для гексабромида $C_{12}H_8Br_6$—75,90%. Как видно из данных анализа, сырой продукт представляет собой смесь примерно равных количеств пента- и гексабромидов. Для их разделения продукт растворяют в 1600—1700 *мл* дихлорэтана и оставляют на ночь, после чего выпадает гексабромид XXVII в количестве 95—105 *г*. Для выделения пентабромида XXVIII фильтрат упаривают до 280—300 *мл*. При охлаждении выделяется пентабромид в количестве 70—80 *г*. Повторная кристаллизация полибромидов из дихлорэтана или бензола дает аналитически чистые продукты.

При бромировании 4,5-диброммаценафтена XIX в описанных выше условиях был получен гептабромид, вероятно, строения XXIX:

XXIX

Промежуточные продукты, полученные из пента- и гексабромидов аценафтена и доказывающие их строение, приведены на схеме (см. стр. 73).

При сравнении свойств полихлор- и полибромпроизводных аценафтена наблюдается, как и следовало ожидать, довольно

Образование 1,2,3,4,5,10(или 9)-гексабром-1,2,3,4-тетрагидроаценафтена и его превращения [414, 1317].

$H_2C—CH_2$ Br_2 $H_2C—CH_2$ Br_2 $H_2C—CH_2$ HOOC COOH

Br Br XIX Br Br_2 $Na_2Cr_2O_7$ Br $Na_2Cr_2O_7$

Br_2 $H_2C—CHBr$ Br Br Br Br Br Br Br_2 $H_2C—CHBr$ Br Br Br Br Br BrHC—CHBr Br Br Br

XXIX XXVII XXVIII

KOH KOH

HC=CBr Br KOH BrHC—CHBr Br Br_2 HC=CH Br HC=CBr

Br Br Br Br Br Br Br Br

$Na_2Cr_2O_7$ $Na_2Cr_2O_7$ $Na_2Cr_2O_7$

HOOC COOH Br HOOC COOH

Br HgO Br Br Br Br Br Br

HgO

$KMnO_4$ $KMnO_4$ $KMnO_4$ Br

Br

COOH COOH COOH

Br COOH COOH COOH

COOH COOH Br COOH

Br Br

близкая аналогия, с той разницей, что атомы хлора в гидрированном кольце связаны несколько прочнее, чем атомы брома. Так, при окислении гексабромаценафтена отщепляются все атомы брома гидрированного кольца и в результате получается монобромнафталевая кислота. В этих же условиях гексахлораценафтен дает 4,5-дихлорнафталевую кислоту. Далее, гексабромид при нагревании с иодистым калием в ацетоне отщепляет бром и бромистый водород, тогда как гексахлорид в этих условиях заметно не изменяется. Здесь наблюдается полная аналогия с соответствующими хлор- и бромпроизводными антрацена [52].

Смешанные полигалоидпроизводные аценафтена

5-Хлораценафтен подвергался бромированию 3—4 *моль* брома на 1 *моль* исходного хлорида. В результате были выделены 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,3,4,10-пентабром-5-хлораценафтен XXX и 3,4-дигидро-3,4,9,10-тетрабром-5-хлораценафтен XXXI [706]:

XXX → XXXI → XXXII

Изучение строения этих продуктов показывает, что бромированию подвергается то кольцо, в котором хлор отсутствовал, причем идет реакция присоединения, а не замещения. Оба продукта при окислении хромпиком в уксусной кислоте образуют 4-хлорнафталевую кислоту XXXII. Ряд превращений, доказывающих строение этих соединений, приведен на схеме, представленной на стр. 75.

Иодпроизводные аценафтена

Описано три моноиодзамещенных аценафтена.

2-*Иодаценафтен* (т. пл. 87 °C) и 3-*иодаценафтен* (т. пл. 88—90 °C) получены из соответствующих аминопроизводных по Зандмейеру [86].

4-*Иодаценафтен* (т. пл. 63—63,5 °C) получен аналогично из 4-аминоаценафтена [48]. Кромптон и Уокер [399] и Морган и Стенли [633] синтезировали этот же иодаценафтен действием иода на спиртовой раствор аценафтена в присутствии желтой окиси ртути. По данным Моргана и Стенли, 4-иодаценафтен—желтое масло, очищенное через пикрат, который плавится при 100 °C. 4-Иодаценафтен хорошо растворим в хлороформе, разлагается при

О б р а з о в а н и е 1,2,3,4,10(или9)-п е н т а б р о м-5-х л о р-1,2,3,4-т е т р а г и д р о а ц е н а ф т е н а и е г о п р е в р а щ е н и я [440].

180 °С. Плотность 1,6738 *г/см*^{3} при 62 °С [633]. Эвтектические смеси с аценафтеном и его галоидзамещенными и молекулярная рефракция изучены Кромптоном и Уокером [399].

При попытке получить 9,10-дииодаценафтен действием иода на аценафтилен [41] вместо ожидаемого дииодаценафтена образуется свободный от иода полимер аценафтилена $(C_{12}H_8)_{22}$, описанный ранее [31].

Т. Н. Захарова с сотр. действием 4 *моль* однохлористого иода на 1 *моль* аценафтена в уксусной кислоте получили смесь, из которой выделили дииодаценафтен; на основании рентгеноструктурного анализа ему приписали строение 2,4-изомера [1186].

4,5-*Дииодаценафтен* (т. пл. 159—160 °С) получен из 4-иод-5-аминоаценафтена через диазосоединение [1187, 1316].

Фторпроизводные аценафтена

4-*Фтораценафтен* получен через борфторид диазония [700]. Т. пл. 93—94 °С. Пикрат, т. пл. 147—148 °С.

К смеси 45 *г* 4-аминоаценафтена в 81 *мл* концентрированной соляной кислоты и 680 *мл* воды, охлажденной до 0 °С, медленно при размешивании прибавляют раствор 18,9 *г* нитрита натрия в 45 *мл* воды. Во время диазотирования происходит сильное вспенивание. Реакционную смесь размешивают при 0 °С в течение 30 *мин*, прибавляют борофтористоводородную кислоту, полученную из 33,4 *г* борной кислоты и 107,5 *г* 40%-ной плавиковой кислоты, и выдерживают в течение 30 *мин* при 5 °С. Темно-зеленый осадок борфторида диазония фильтруют, промывают холодным метиловым спиртом, затем эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. Т. разл. 122—123 °С. Выход 64,7 *г* (85%). После разложения сухой диазониевой соли фтораценафтен отгоняют с водяным паром. Бесцветные призмы. Т. пл. 94—95 °С. Выход 17,29 *г* (37,8%).

2-*Фтораценафтен* [т. пл. 95—96 °С (98 °С), выход 77%; пикрат, т. пл. 137—138 °С] и 3-*фтораценафтен* (т. пл. 57—58 °С, выход 16,8%) получены соответственно из 2- и 3-аминоаценафтенов по Зандмейеру [700].

Быу-Хой с сотр. синтезировали 2-фтораценафтен (т. пл. 98 °С) следующим путем [967]:

CH_2Cl (F) $\xrightarrow{KCN}$ CH_2CN (F) $\xrightarrow{KOH}$ $HOOC—CH_2$ (F) $\xrightarrow{AlCl_3}$

$\longrightarrow$ $OC—CH_2$ (F) $\xrightarrow{NH_2-NH_2 \cdot H_2O}$ $H_2C—CH_2$ (F)

4-*Хлор-5-фтораценафтен* получен хлорированием 4-фтораценафтена, а также из 4-хлор-5-аминоаценафтена через борфторид диазония [700]. Т. пл. 124—126 °С.

Мак-Бий и Рехтол действием AgF_2 на аценафтен получили перфторпергидроаценафтен $C_{12}F_{20}$. Т. кип. 173 °С, т. пл. 0—2 °С; d_4^{20} 1,9883; n_D^{20} 1,3292 [545].

Н. Н. Ворожцов мл. и А. И. Точилкин [1035] изучили процесс изомеризации 4-галоидаценафтенов. 4-Бромаценафтен в присутствии безводного хлорного железа и бромистого водорода при 100—150 °С образует 5—14% аценафтена, 5—10% 2-бромаценафтена и значительное количество смолы [1035]. 4-Хлораценафтен при 300 °С над алюмосиликатным катализатором образует немного

2-хлораценафтена при значительном обугливании. Эти авторы изучили также взаимодействие 4-галоидаценафтенов с амидом калия в жидком аммиаке при температуре —33 °С [1034]. Наряду с небольшим количеством 3-аминоаценафтена образуются главным образом аценафтилен и его полимеры. Результаты, полученные авторами, приведены в табл. 18.

ТАБЛИЦА 18

Взаимодействие 4-галоидаценафтенов с амидом калия [1034, 1105]

Исходное соединение	Отщепление галоида %	Выход, %		
		аценафтилен	полиаценафтилен	3-аминоаценафтен
4-Фтораценафтен	68	4	93	—
4-Хлораценафтен	79—82	33—38	44—65	0,4—0,8
4-Бромаценафтен	81—82	1—5	59—66	4—6
4-Иодаценафтен	87	8	31	2

3-Аминоаценафтен получен с т. пл. 86,5—87,5 °С. Полимер аценафтилена не плавится до 360 °С.

Описаны также продукты нитрования, ацилирования и аминирования галоидпроизводных аценафтена. Характеристика некоторых из них приведена в табл. 19.

ТАБЛИЦА 19

Галоидпроизводные аценафтена

Соединение	Формула	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Литература
2-Хлораценафтен	$C_{12}H_9Cl$	76—77	127—128 при 4 *мм*	*86, 1036*
3-Хлораценафтен	То же	26—27	151—152 при 7 *мм*	*175, 190, 1036, 1105*
4-Хлораценафтен	»	69,5—70,5	—	*47, 48, 170, 237, 303, 402, 507,*
9-Хлораценафтен	»	41—43		*303, 507*
9-Хлораценафтилен	$C_{12}H_7Cl$	19—20	Т. пл. пикрата 152—153 °С	*453*
2-Ацетил-4-хлораценафтен	$C_{12}H_8(Cl)(COCH_3)$	121—122		*828, 1154*

Соединение	Формула	Температура плавления °C	Температура кипения °C	Литература
2-Ацетил-5-хлораценафтен	$C_{12}H_8\langle{}^{Cl}_{COCH_3}$	99—100	—	*828, 1154*
2-Бромацетил-4-хлораценафтен	$C_{12}H_8\langle{}^{Cl}_{COCH_2Br}$	151—152	—	*1154*
2-Бензоил-4-хлораценафтен	$C_{12}H_8\langle{}^{Cl}_{COC_6H_5}$	106—107	—	*828*
4,5-Дихлораценафтен	$C_{12}H_8Cl_2$	169—170	—	*86, 416, 707, 735, 1184*
9,10-Дихлораценафтен	$C_{12}H_8Cl_2$	115—116 (*цис-*) 67—68 (*транс-*)	—	*41, 879, 906* *453, 906*
9,9,10,10-Тетрахлораценафтен	$C_{12}H_6Cl_4$	—	—	*1124*
2,4,5,7-Тетрахлораценафтен	То же	217—218		*1108*
Дигидропентахлораценафтен	$C_{12}H_7Cl_5$	204—205	—	*415*
Тетрагидрогексахлораценафтен	$C_{12}H_8Cl_6$	150	—	*415*
2-Бромаценафтен	$C_{12}H_9Br$	78	140—145 (при 3 *мм*)	*86, 1036, 1105*
3-Бромаценафтен	То же	66,5—67,5	138—140 (при 3 *мм*)	*1036, 1105*
4-Бромаценафтен	»	54—55	—	*23, 44, 48, 111, 402, 408, 409, 416, 651*
9-Бромаценафтен	»	68—69	—	*303, 314, 405, 651, 726, 811, 976, 1183*
9-Бромаценафтилен	$C_{12}H_7Br$	—	—	*44*
2-Ацетил-5-бромаценафтен	$C_{12}H_8\langle{}^{Br}_{COCH_3}$	91,5—92	—	*828*
2-Ацетил-4-бромаценафтен	То же	152—153	—	*828*

Соединение	Формула	Температура плавления °C	Температура кипения °C	Литература
2-Бензонл-5-бромаценафтен	$C_{12}H_8\langle^{Br}_{COC_6H_5}$	110—111	—	*828*
2-Бензонл-4-бромаценафтен	То же	138—139	—	*828*
9,10-Дибромаценафтен	$C_{12}H_8Br_2$	121—123	—	*44, 303, 453, 733, 940*
4,5-Днбромаценафтен	То же	140	203 (при 3 *мм*)	*416, 1184*
4,9-Днбромаценафтен	»	116—119	—	*405, 564, 859, 1181*
4,10-Днбромаценафтен	»	100—101		
4,9,10-Трнбромаценафтилен	$C_{12}H_7Br_3$	116		*1185*
Тетрабромаценафтен	$C_{12}H_6Br_4$	161—162		*44, 168, 277, 408, 414, 569, 704, 1185*
Пентабромдигидроаценафтен	$C_{12}H_7Br_5$	160—162		*414, 704*
Гексабромтетрагидроаценафтен	$C_{12}H_8Br_6$	162—163		*44, 168, 414, 569*
Смешанные хлорбромпронзводные	$C_{12}H_8ClBr_5$			*706*
2-Иодаценафтен	$C_{12}H_9I$	87	—	*86*
3-Иодаценафтен	То же	88—90	—	*86*
4-Иодаценафтен	»	63—63,5	—	*48, 399, 633, 1186*
4,5-Диодаценафтен	$C_{12}H_8I_2$	159—160	—	*1186, 1187*
4-Хлор-5-нодаценафтен	$C_{12}H_8ClI$	132—133	—	*1187*
4-Бром-5-иодаценафтен	$C_{12}H_8BrI$	159—160	—	*1192*
2-Фтораценафтен	$C_{12}H_9F$	95—96 (98)		*700, 967*
3-Фтораценафтен	То же	57—58		*700*
4-Фтораценафтен	»	94—95		*700*
Перфторпергидроаценафтен	$C_{12}F_{20}$	0—2		*545*

Аценафтенсульфокислоты

Аценафтен реагирует с серной кислотой подобно нафталину, но сульфируется значительно легче последнего.

Хотя еще Бертло отметил в 1867 г., что аценафтен легко сульфируется, однако аценафтенсульфокислота впервые выделена и описана только в 1912 г. Оливери-Мандала [400]. Он получил аценафтен-2-сульфокислоту нагреванием аценафтена с серной кислотой до 100 °С и ошибочно приписал ей структуру I. Изомер I был позже получен сульфированием аценафтена хлорсульфоновой кислотой в растворе нитробензола при 0 °С [406], но также ошибочно описан как 9-изомер IV:

$H_2C—CH_2$ … SO_3H (I); $H_2C—CH_2$ … SO_3H (II); $H_2C—CH_2$ … SO_3H (III); $H_2C—CH—SO_3H$ (IV)

I II III IV

Неправильное представление о том, что аценафтен, в отличие от нафталина сульфируется при высокой температуре в положение 4, а при низкой—в положение 2, существовало в литературе до 1926 г. В работах, опубликованных в этом году и позже Дзевонским с сотр. [99, 191, 89, 176], впервые указывалось, что сульфокислота, полученная Оливери-Мандала и позднее Дзевонским и Столиво [176], является изомером II, так как продукт ее окисления—сульфонафталевая кислота V дает при щелочном плавлении 2-оксинафталевую кислоту VI:

HOOC COOH SO_3H (V) ⟶ HOOC COOH OH (VI)

V VI

Строение аценафтен-4-сульфокислоты I, полученной сульфированием аценафтена при низкой температуре, было установлено Богертом и Конклином [119]. Они получили метиловый эфир аценафтен-4-сульфокислоты VII без щелочного плавления следующим путем:

HNO_3 → NO_2 → NH_2 → SO_3H (I) → SO_3Na → SO_3CH_3 (VII)

Этот же метиловый эфир VII получен этерификацией кислоты I.

Из четырех теоретически возможных моноаценафтенсульфокислот до сих пор доказано строение лишь двух (I и II). Третий изомер (III) описан Дзевонским и Орсельским [687], получившими его сульфированием 4-нитроаценафтена VIII. Нитрогруппа была затем восстановлена и элиминирована:

NO_2 (VIII) → NO_2, SO_3H → NH_2, SO_3H → SO_3H (III)

Авторы считают, что ими получена 3-сульфокислота III, так как ее амид (т. пл. амида 182—183 °С) отличается от амидов 2-сульфокислоты II (т. пл. амида 196—199 °С) и 4-сульфокислоты I (т. пл. амида 222—223 °С). Четвертый изомер (IV), по-видимому, не был синтезирован. Описанная в патенте [406] аценафтенсульфокислота с сульфогруппой в пятичленном кольце, вероятно, является аценафтен-4-сульфокислотой.

Аценафтен-4-сульфокислота (I). Для ее получения 100 *г* аценафтена растворяют в 250 *мл* нитробензола, охлаждают до 5—6 °С и при перемешивании прибавляют в течение 1 *ч* по каплям 50 *мл* концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 *г/см*^{3}). Затем размешивают еще 3 *ч* при той же температуре и оставляют на ночь при комнатной температуре. На следующий день нитробензольный раствор аценафтен-4-сульфокислоты отделяют от нижнего темного слоя (серной кислоты) и добавляют к нему при размешивании 12 *мл* воды. Тотчас же образуется густая каша от выпавшего

гидрата аценафтенсульфокислоты, смесь оставляют на 2 *ч*, отсасывают кислоту, промывают ее несколько раз дихлорэтаном для удаления нитробензола и сушат. Выделяют 115 *г* сульфокислоты.

Аценафтен-2-сульфокислоту получают сульфированием аценафтена при 100—120 °С. 4-Изомер гидролизуется в присутствии серной кислоты при 120 °С, тогда как 2-изомер начинает заметно гидролизоваться только при 150 °С. Пользуясь этим свойством, можно кипячением смеси изомеров с серной кислотой при 120 °С получить 2-изомер, свободный от 4-изомера.

Натриевая соль аценафтен-4-сульфокислоты более растворима, а медная соль менее растворима в воде, чем соответствующие соли 2-изомера. Хлорангидриды и амиды обоих изомеров были получены обычным путем—действием на натриевую соль пятихлористым фосфором и затем избытком аммиака.

Если сульфировать аценафтен хлорсульфоновой кислотой при 125—130 °С, то наряду с аценафтен-2-сульфокислотой II образуется диаценафтилсульфон IX, который при окислении хромовым ангидридом превращается в 2,2′-динафтальсульфон X [89]:

$[H_2C—CH_2$ ... $]_2SO_2$ (IX) ⟶ $[O(OC\ CO)$ ... $]_2SO_2$ (X)

При 140 °С аценафтен реагирует с бензолсульфохлоридом в присутствии хлорного олова с образованием 4-аценафтилфенилсульфона XI [1099]. Строение этого соединения было доказано таким образом:

I —(C_6H_5SNa)⟶ $S—C_6H_5$ —(H_2O_2)⟶ $SO_2—C_6H_5$ (XI)

Так же был получен 4-аценафтил-*n*-толилсульфон из аценафтена и *n*-толуолсульфохлорида.

При нагревании аценафтена с избытком концентрированной серной кислоты при 180—230 °С образуются ди- и трисульфокислоты. Дзевонский и Столиво выделили две дисульфокислоты, строение которых установлено не было [176]. Разделение дисульфокислот в виде их солей довольно затруднительно ввиду близких значений растворимости. Хороши для этого их амиды с характерной кристаллической формой и разной растворимостью.

В водных растворах 2- и 4-аценафтенсульфокислоты очень легко хлорируются, образуя моно-, ди- и полихлораценафтенсульфокислоты.

Азотной кислотой хлорсульфокислоты легко окисляются до соответствующих хлорсульфонафталевых кислот, которые предложены в качестве промежуточных продуктов в синтезе кислотных красителей для шерсти и шелка [74, 75].

Описанная Дзевонским и Закревской-Барановской 4-хлораценафтен-5-сульфокислота [61] оказалась, по данным М. М. Дашевского, 5-хлораценафтен-2-сульфокислотой, так как она получена хлорированием аценафтен-2-сульфокислоты, а при гидролизе дает 5-хлораценафтен.

Морган и Ярслей описали 4-нитроаценафтен-5-сульфокислоту [407]. Они сульфировали аценафтен при 100 °С, а затем полученную сульфокислоту нитровали и, по-видимому, должны были получить 4-(или 5)-нитроаценафтен-2-сульфокислоту. Однако авторы пишут, что после восстановления нитрогруппы и диазотирования этой аминосульфокислоты они получили аценафтсультон XII:

Богерт и Конклин осуществили этот же переход от аценафтенсульфокислоты к аценафтсультону с той разницей, что они сульфировали аценафтен при низкой температуре и, следовательно, получили аценафтен-4-сульфокислоту [119]. Ошибка, по-видимому, допущена Морганом и Ярслей.

Нахождение нитрогруппы в положении 5 было доказано следующим путем [119]:

Строение 4-аминоаценафтена было установлено ранее [23].

Дзевонский и Орсельский описали две изомерные нитроаценафтенсульфокислоты [687]. Одну из них они получили сульфированием 5-нитроаценафтена хлорсульфоновой кислотой при 0 °С и считают, что это 5-нитроаценафтен-3-сульфокислота XIII, на том основании, что после восстановления нитрогруппы и удаления образовавшейся аминогруппы получается аценафтенсульфо-

кислота, амид которой отличается от амидов уже известных 2- и 4-аценафтенсульфокислот. Вторая нитросульфокислота (XIV) была получена нитрованием аценафтен-2-сульфокислоты.

XIII XIV

Строение сульфокислоты XIV подтверждается тем, что после удаления сульфогруппы и восстановления получается 4-аминоаценафтен.

Сульфокислоты XIII и XIV были окислены до соответствующих сульфонафталевых кислот XV и XVI [687]:

XV XVI

М. М. Дашевский и А. П. Каришин изучали сульфирование 4,5-дихлор- и 4,5-дибромаценафтена XVII. Полученные моно- XVIII и дисульфопроизводные XIX [295] были окислены до соответствующих галоидсульфонафталевых кислот XX—XXI:

XVII XVIII XIX

XX XXI

Сульфонафталевые кислоты получены также прямым сульфированием нафталевого ангидрида [187, 404].

При нагревании 4- и 2-аценафтенсульфокислот (I и II) с щелочами, а также при перегонке их в вакууме идет миграция SO_3H-группы и отщепление серной кислоты с образованием аценафтилена XXII и полиаценафтилена XXIII [176]:

H_2C—CH_2 (I, SO_3H) ⟶ [H_2C—$CHSO_3H$] $\xrightarrow{-H_2SO_4}$ HC═CH (XXII) ⟶ [—CH—CH—]$_n$ (XXIII)

Морган и Гаррисон пытались получить 4-оксиаценафтен из аценафтен-4-сульфокислоты щелочным плавлением [65], но получили лишь трудновыделяемые продукты, которые по составу соответствуют диаценафтилоксиду $(C_{12}H_9)_2O$.

А. И. Левченко и Р. А. Мороз недавно сообщили, что если аценафтен-2-сульфокислоту подвергнуть щелочному плавлению с 65%-ным раствором щелочи при 170—190 °С, то в этих условиях получается 2-оксиаценафтен с выходом 85—90% [1116].

Аценафтенмоносульфокислоты были окислены хромпиком в растворе уксусной кислоты и дали все три изомера нафтальмоносульфокислот [176, 67]. При сплавлении с щелочами последние легко и почти количественно переходят в оксинафталевые кислоты [177]:

HOOC COOH (OH) HOOC COOH (OH) HOOC COOH (OH)

Первая из них (4-оксинафталевая) после удаления карбоксильных групп дает α-нафтол, а остальные две—β-нафтол. 3-Оксинафталевая кислота отличается от двух других изомеров значительно большей стойкостью [67].

В последнее время аценафтенсульфокислоты предложено использовать в синтезе ионообменных смол [1182]. По исследованиям В. С. Титова, катионит, полученный конденсацией аценафтен-2-сульфокислоты с формальдегидом, обладает вдвое большей емкостью и легче регенерируется, чем сульфофенольный катионит [1147].

Г. В. Кулик нашел, что анилиды аценафтен-2-сульфокислоты обладают бактериостатическим действием [1100].

ГЛАВА
VII

Нитропроизводные аценафтена

Действием дымящей азотной кислоты на раствор аценафтена в ледяной уксусной кислоте Квинке получил моно- и динитроаценафтен [5, 157]. При нитровании аценафтена в этих же условиях азотной кислотой плотностью 1,47—1,48 *г/см*³ выход 4-нитроаценафтена составил 90% от теории [23].

Закс и Мозебах предложили нитровать аценафтен концентрированной азотной кислотой. 4-Нитроаценафтен I они получили с выходом 84% от теории [192]. Если нитровать аценафтен двойным количеством концентрированной азотной кислоты, можно получить с выходом 40% 4,5-динитроаценафтен II:

9 10 8 1 7 2 6 3 5 4 NO_2
I

O_2N NO_2
II

Ранее описанный Жандрие мононитроаценафтен [205] с т. пл. 155 °C позднейшие исследователи не могли получить [23, 192]. Жандрие нитровал аценафтен азотной кислотой плотностью 1,34 *г/см*³.

Монти с сотр. изучили нитрование аценафтена и других ароматических углеводородов окислами азота в растворе эфира или уксусной кислоты [146]. Из изученных ими углеводородов аценафтен оказался наиболее реакционноспособным. Жидким N_2O_4 аценафтен нитруется до 4,5-динитроаценафтена даже при температуре —15 °C. При попытке электрохимического нитрования аценафтена в отличие от нафталина наблюдалось глубоко идущее окисление с сильным газовыделением [101].

Описан метод нитрования аценафтена слабой азотной кислотой без растворителя [318, 1106]. Однако, по исследованиям

М. М. Дашевского, 4-нитроаценафтен получается с выходом не выше 60%. При нитровании аценафтена без растворителя образующийся нитропродукт обволакивает еще не вступивший в реакцию аценафтен, а отчасти образует с ним двойное соединение [921], и это препятствует дальнейшему нитрованию.

4-*Нитроаценафтен*, используемый в технике (синтез красителей и пестицидов), получали до настоящего времени нитрованием аценафтена в уксусной кислоте. Выход продукта до 90% при хорошем его качестве [957, 1106]. Недостатком метода является большой расход ледяной уксусной кислоты, регенерировать которую весьма трудно. Описанный метод нитрования аценафтена в присутствии азотнокислого уранила [1107] также едва ли представляет практический интерес.

Аценафтен очень легко нитруется в растворе дихлорэтана [1101]. В этом растворителе аценафтен нитруется даже 7%-ной азотной кислотой. Если нитровать аценафтен 50%-ной и выше азотной кислотой, наряду с моно- образуется и некоторое количество динитроаценафтена и продуктов их окисления. Из испробованных растворителей (дихлорэтан, бензол, нитробензол, хлорбензол) наиболее удобным оказался дихлорэтан, в котором аценафтен нитруется разбавленной азотной кислотой количественно до 4-нитроаценафтена. Реакция протекает с выделением тепла. В нитробензоле реакция идет слишком энергично, и этот растворитель отгоняется труднее, чем другие. Лучшие результаты получаются, если начальная концентрация азотной кислоты не ниже 50%, а конечная—не ниже 25%. Это вызывает необходимость применения определенного избытка азотной кислоты. При работе с меланжем избыток азотной кислоты можно значительно сократить.

Ниже описано нитрование аценафтена в растворе дихлорэтана [1101].

К 10 *г* аценафтена прибавляют 20 *мл* дихлорэтана и при перемешивании и охлаждении до 10—15 °С в течение 25 *мин* вводят по каплям 12 *мл* 48%-ной азотной кислоты. После добавления кислоты массу перемешивают еще 1 *ч*, отмывают продукт реакции несколько раз водой от избытка азотной кислоты, затем отгоняют с паром дихлорэтан и сушат остаток при 60—70 °С до постоянного веса. Получают 12,8—12,9 *г* 4-нитроаценафтена с т. пл. 92—99 °С (по теории 12,92 *г*). Этот продукт достаточно чист для технических нужд. Для очистки сырой нитроаценафтен (12,8—12,9 *г*) перекристаллизовывают из 70 *мл* 85%-ной уксусной кислоты. Получается 11,9—12,2 *г* 4-нитроаценафтена с т. пл. 99—102 °С. Такие же результаты получаются, если нитровать 10 *г* аценафтена 10 *мл* меланжа (азотной кислоты—47,9%, серной кислоты—4,47% и воды—47,63%) в растворе дихлорэтана.

Нитрование в растворе хлорбензола дает продукт несколько худшего качества, а в бензоле—наряду с аценафтеном нитруется также и бензол, хотя и в небольшом количестве.

Гребе и Брионс установили строение 4-нитроаценафтена следующими превращениями [23]:

4-Нитроаценафтен предложен в качестве средства для борьбы с яблоневой плодожоркой. Он оказался на 25% эффективнее, чем арсенат свинца в той же концентрации, и в то же время не дает остатков, вредных для человека [720].

Такое же действие оказывает 4,5-динитроаценафтен.

2-*Нитроаценафтен*. Морган и Гаррисон нашли, что при нитровании аценафтена бензоилнитратом или диацетилортоазотной кислотой в качестве главного продукта реакции образуется 2-нитроаценафтен III [65, 86]. При дальнейшем нитровании он дает 2,5- и 2,7-динитроаценафтен (IV и V):

IV III V

3-*Нитроаценафтен* (т. пл. 132,2—133,2 °С) был получен по следующей схеме [989, 1036]:

HNO_3

Четвертый возможный изомер (9-нитроаценафтен) не описан.

Из динитропроизводных аценафтена наиболее доступным является 4,5-изомер (т. пл. 215 °С), который можно получить прямым нитрованием аценафтена с хорошим выходом. Попутно получается в небольших количествах 2,5-динитроаценафтен (т. пл. 209—210 °С). Последний легко и с хорошим выходом получается при нитровании 2-нитроаценафтена [1055].

ТАБЛИЦА 20

Нитропроизводные аценафтена

Соединение	Температура плавления °С	Выход %	Литература
2-Нитроаценафтен	145 (151,5)	10—25	*65, 86*
3-Нитроаценафтен	132,3—133,2	14	*989, 1036*
4-Нитроаценафтен	104—105 (106)	84—100	*5, 23, 157, 192, 205, 317, 318*
4-Нитроаценафтилен	113—114,5	—	*859, 1181*
2,5-Динитроаценафтен	209—210	—	*65, 86, 889*
2,7-Динитроаценафтен	155—156	—	*65, 86*
4,5-Динитроаценафтен	215 (224)	48—70	*157, 192, 725, 889, 1101*
2-Нитро-4-хлораценафтен	169—170	29	*1154*
2-Нитро-4-бромаценафтен	179—180	28	*1154*
2-Нитро-5-бромаценафтен	156—157	50	*649, 1154*
2-Нитро-4,5-дихлораценафтен	157—160	—	*65, 86*
3-Нитро-4-бромаценафтен	143	66	*649*
4-Нитро-5-хлораценафтен	136—138	—	*61, 86, 688, 700*
4-Нитро-5-бромаценафтен	138—139 (159—161)	65	*79, 649*
4-Нитро-9-бромаценафтен	138—140	—	*1181*
4-Нитро-5-ацетилаценафтен	202—204	43	*168, 725*
4-Нитровиниллаценафтен	—	—	*1074*
2,7-Динитро-4,5-дихлораценафтен	251—252	72	*65,1108*
4-Азоксиаценафтен	180	—	*86*

Продукт, описанный как 2,4-динитроаценафтен (т. пл. 202—204 °С) [889], по исследованиям М. М. Дашевского и З. П. Малеванной, оказался 2,5-изомером, а продукт, описанный как 2,Х-динитроаценафтен (т. пл. 174,5—176,5 °С),—эвтектической смесью 2,5- и 4,5-динитроаценафтенов [1322].

4,5-*Динитроаценафтен* [1101]. К 10 *г* аценафтена прибавляют 30 *мл* дихлорэтана и при перемешивании и охлаждении до 10—15 °С в течение 10 *мин* вводят по каплям 10 *мл* 60%-ной азотной кислоты. Через 5 *мин* прикапывают еще 10 *мл* 100%-ной азотной кислоты и размешивают 1 *ч*. Через 20—30 *мин* после начала реакции из раствора начинают выделяться кристаллы динитроаценафтена. Смесь оставляют на ночь. На следующий день декантируют кислотный слой от выпавшего в осадок нитропродукта,

последний промывают водой, отсасывают на воронке Бюхнера дихлорэтан, осадок промывают дихлорэтаном 3 раза по 5 *мл* и снова водой. Получают 10,8—11,5 *г* сырого 4,5-динитроаценафтена в виде красивых золотисто-желтых игл; т. пл. 200—205 °С; после многократной перекристаллизации сырого продукта т. пл. 215 °С (выход такого продукта 40—50% на взятый в реакцию аценафтен).

Разделение изомерных динитроаценафтенов удобно проводить по Ямадзаки [889]. Смесь обрабатывают кипящим бензолом; при этом в осадке остается 4,5-динитроаценафтен, а в бензольный раствор переходит 2,5-изомер.

Описано большое число смешанных нитропроизводных аценафтена, содержащих галоид, ацетильную, карбоксильную группы и др. Некоторые из этих соединений приведены в табл. 20. Указанное в ряде работ строение этих соединений вызывает сомнение, особенно в отношении 2,4-производных аценафтена.

ГЛАВА
VIII

Аминопроизводные аценафтена

Почти все описанные выше нитропроизводные аценафтена были восстановлены до соответствующих аминов.

Квинке восстанавливал 4-нитроаценафтен оловом и соляной кислотой [5]. Гребе нашел, что лучшие результаты получаются, если восстановление вести 37—40%-ной иодистоводородной кислотой и красным фосфором [23]. Позже Закс и Мозебах восстановили 4-нитроаценафтен гидросульфитом натрия в водно-спиртовой среде с выходом 77% вместо 50%, полученных при работе с хлористым оловом [192]. Флейшер и Кранц, изучившие реакцию восстановления 4-нитроаценафтена в условиях, принятых Заксом и Мозебахом, нашли, что при этом получается только 20% 4-аминоаценафтена (т. пл. 108 °С), а в качестве главного продукта (50%) образуется соединение состава $C_{12}H_{10}O_3NSNa$, которое при нагревании с разбавленными кислотами дает 4-аминоаценафтен [194]. Это, по мнению авторов, N-аценафтил-4-сульфаминовая кислота. Реакция протекает следующим образом:

$$C_{12}H_9NO_2 + 2Na_2S_2O_4 \longrightarrow C_{12}H_9NHOH + 4NaHSO_3$$

$$C_{12}H_9NHOH + NaHSO_3 \longrightarrow C_{12}H_9NHSO_3Na$$

Одновременно протекает еще и реакция сульфирования ядра с образованием 4-аминоаценафтен-3-сульфокислоты [194]

SO_3H
NH_2

По видоизмененному методу Закса и Мозебаха, когда продукты восстановления гидролизуют нагреванием с 20%-ной соляной кислотой, аминоаценафтен получается с выходом 70%.

Ф. Ф. Кривонос считает, что лучшие результаты (выход 70%) получаются при восстановлении 4-нитроаценафтена железом в присутствии соляной кислоты [318]. Восстановление 4-нитроаценафтена изучали также А. И. Левченко с сотр. [1106]. По французскому патенту, 4-нитроаценафтен восстанавливается над никелевым катализатором при 20—90 °С [317].

4-*Аминоаценафтен* [194]. В двухлитровую колбу вносят 40 *г* 4-нитроаценафтена, 400 *мл* спирта, 200 *мл* воды и нагревают до кипения. Прекращают нагревание и в 3 приема добавляют 100 *г* технического гидросульфита (70—75%-ной чистоты). Затем смесь нагревают еще 10—15 *мин* с обратным холодильником. Конец реакции устанавливается по обесцвечиванию раствора. Отгоняют большую часть спирта, а остаток упаривают на водяной бане. К оставшейся жидкости прибавляют 400 *мл* соляной кислоты (1 : 1), смесь нагревают около 30 *мин*, приливают 1 *л* горячей воды, кипятят с углем и раствор фильтруют горячим. Остаток промывают 500 *мл* кипящей воды. Фильтрат и промывные воды подщелачивают аммиаком при нагревании. После охлаждения отсасывают выпавший в осадок 4-аминоаценафтен, промывают его водой и сушат. Получают 24—25 *г* почти чистого 4-аминоаценафтена. Т. пл. 108 °С. Выход 71%.

2-*Аминоаценафтен* (т. пл. 81,5 °С) Морган и Гаррисон получили восстановлением 2-нитроаценафтена гидросульфитом [86]. Н. Н. Ворожцов мл. и А. И. Точилкин гидрировали 2-нитроаценафтен над палладиевой чернью и получили 2-аминоаценафтен с количественным выходом [1036].

3-*Аминоаценафтен* II (т. пл. 88,5—89 °С) получен из 4-аминоаценафтена I путем следующих превращений [633, 86, 175]:

NH_2 (I) $\xrightarrow{CH_3COOH}$ $NHCOCH_3$ $\xrightarrow{HNO_3}$ NO_2, $NHCOCH_3$ $\longrightarrow$

$\longrightarrow$ NO_2, NH_2 $\xrightarrow{HNO_2+KI}$ NO_2, I $\xrightarrow{H}$ NH_2 (II)

Н. Н. Ворожцов мл. и А. И. Точилкин получили этот изомер восстановлением 3-нитроаценафтена водородом над палладием [1036, 1105].

9-*Аминоаценафтен* IV (т. пл. 135 °C) получен из аценафтенхинона III [175, 190]:

Этот же изомер позднее был получен из аценафтенола-9 окислением последнего в аценафтенон и далее через оксим, как показано выше [951]. Таким образом, синтезированы все теоретически возможные аминоаценафтены.

4,5-*Диаминоаценафтен* был впервые получен Квинке восстановлением 4,5-динитроаценафтена [5]. Ниже приведена методика, описанная Заксом и Мозебахом [192]. Прибавляют 8 *г* 4,5-динитроаценафтена к смеси из 64 *г* хлористого олова и 64 *г* концентрированной соляной кислоты. Образующуюся двойную соль разлагают соответствующим количеством едкого натра. Продукт сушат, извлекают эфиром, последний упаривают, а остаток перекристаллизовывают из лигроина. Т. пл. 160 °C. Выход 50%.

2,7-*Диаминоаценафтен* (т. пл. 167—168 °C) получен восстановлением 2,7-динитроаценафтена. Неполное восстановление 2,5-динитроаценафтена дает 5-нитро-2-аминоаценафтен [65, 86].

2,5-*Диаминоаценафтен* (т. пл. 100 °C) синтезирован из 2,5-дибензоилаценафтена, а также восстановлением 2,5-динитроаценафтена [1320].

3,4-*Диаминоаценафтен* V (т. пл. 140—142 °C) получен по следующей схеме [192]:

Этот же диамин V был получен сочетанием 4-аминоаценафтена с диазобензолом и последующим восстановлением полученного продукта [637].

Описан ряд сульфамидопроизводных 3,4-диаминоаценафтена [1112].

9,10-*Диаминоаценафтен* (т. пл. 290—295 °C) получен восстановлением диоксима аценафтенхинона [1190]:

HO—N=C—C=N—OH ⟶ H_2N—HC — CH—NH_2

Из 4-аминоаценафтена реакцией конденсации получен ряд полициклических азотсодержащих соединений. С нитробензолом и глицерином по Скраупу был получен α-аценафтохинолин VI [822].

Нагреванием 4-аминоаценафтена с ацетонилацетоном получен 1-(4′-аценафтил)-2,5-диметилпиррол VII [983].

N

VI

N, H_3C, CH_3

VII

S, N=C—R

VIII

Ацильные производные 4-аминоаценафтена общего состава $C_{12}H_9NHCOR$ при нагревании с сернистым калием и пятисернистым фосфором дают тиоацильные производные $C_{12}H_9NHCSR$, которые под действием железосинеродистого калия замыкаются в аценафтенотиазолы строения VIII [964, 1110].

Конденсацией 4-аминоаценафтена с *о*-бромфениларсиновой кислотой получена 2-(4′-аценафтиламино)-*о*-фениларсиновая кислота IX, которая при восстановлении дает мышьякосодержащее производное X [930]:

$AsO(OH)_2$, NH ⟶ AsCl, NH

IX　　X

По реакции Зандмейера из 4-аминоаценафтена и мышьяковистого ангидрида также получен ряд производных аценафтена, содержащих мышьяк [1109].

В поисках препаратов противоопухолевого действия И. Я. Постовский и Л. Ф. Липатова синтезировали азотсодержащие производные аценафтена типа XI и XII [1111]:

$N(CH_2CH_2Cl)_2$
XI

OC—C=CH—⟨⟩—$N(CH_2CH_2Cl)_2$
XII

Соединение XI получено конденсацией 4-аминоаценафтена с окисью этилена и последующей обработкой хлорокисью фосфора; соединение XII—из аценафтенола и *п*-бис-(β-хлорэтил)-аминобензальдегида.

Рихтер с сотр. описали ряд производных 3-нитро-4-аминоаценафтена [1112] и 3-амино-4-оксиаценафтена [1113].

М. М. Дашевский с сотр. из 4-ацетилаценафтена по реакции Лейкарта получили α-(4-аценафтил)-этиламин [1114]:

$COCH_3$ ⟶ $CH(NH_2)CH_3$

Сочетанием хлористого бензолдиазония с 4-аминоаценафтеном получен 3-бензолазо-4-аминоаценафтен XIII [637], который при осторожном окислении дает производное триазола XIV:

H_2N, N=N—C_6H_5 (XIII) —O⟶ N—N—C_6H_5, N (XIV)

При дальнейшем окислении хромпиком продукт XIV был переведен в хинон XV и дикарбоновую кислоту XVI:

OC— CO, N—N—C_6H_5 (XV) ⟶ HOOC COOH, N—N—C_6H_5 (XVI)

Описан также ряд других триазолпроизводных и некоторые тиазолпроизводные аценафтена, полученные из 4-аминоаценафтена [1115, 1188, 1189].

При нагревании 3-бензолазо-4-аминоаценафтена при 150 °C с фталевым ангидридом получается 3-бензол-азо-4-фталимидоаценафтен XVII, который восстановлением цинковой пылью был переведен в 1,2'-бензоилен-3,4-аценафтимидазол XVIII [890]:

XVII $\xrightarrow{H}$ XVIII + $C_6H_5NH_2$

Гриппа и Галимберти получили продукты конденсации 4-амино- и 4,5-диаминоаценафтена с фталевым ангидридом. Последний продукт конденсации они предложили использовать для защиты аминогруппы вместо ацетилирования [782].

М. Х. Глузман изучал продукт конденсации 4-аминоаценафтена с 2,4-динитрохлорбензолом с целью использования его в синтезе красителей [571]. Продукт конденсации XIX при восстановлении дает легко окисляющийся на воздухе диамин, который автору удалось выделить лишь в виде дигидрохлорида XX:

XIX $\xrightarrow[HCl]{H}$ XX

Г. В. Кулик синтезировал ряд N-замещенных производных 4-аминоаценафтена с целью изучения их антимикробного действия. Часть из них обладает бактериостатическим действием [1100]. Аминопроизводные аценафтена предложено также использовать в качестве антиоксидантов [1144, 1191].

Серию аминоспиртов с ядром аценафтена (типа XXI—XXIII) описала Найтингаль с сотр.:

XXI XXII XXIII

Здесь $R = H$ или CH_3; $R' = CH_3$, C_6H_{13}

Эти аминоспирты были получены взаимодействием бромацетилкетонов с соответствующими аминами [828].

Описан также ряд смешанных аминопроизводных аценафтена. Они приведены в табл. 21.

ТАБЛИЦА 21

Аминопроизводные аценафтена*

Соединение	Температура плавления °C	Выход %	Литература
2-Аминоаценафтен	81,5	—	*65, 86, 1036, 1320*
3-Аминоаценафтен	88,5—89	—	*86, 1036, 1105, 989*
4-Аминоаценафтен	108	—	*5, 157, 192, 194, 318, 575, 1106*
9-Аминоаценафтен	135	—	*175, 190*
4,5-Диаминоаценафтен	160	—	*157, 192, 637, 725*
3,4-Диаминоаценафтен	140—142	—	*86, 192, 1112*
2,7-Диаминоаценафтен	167—168	—	*86*
2,5-Диаминоаценафтен	100—101	—	*1071, 1320*
9,10-Диаминоаценафтен, диацетильное производное $C_{16}H_{16}O_2N_2$	290—295	33	*1190*
2-Амино-3-нитроаценафтен	193—196	—	*86, 989*
2-Амино-4-нитроаценафтен	199—200	—	*86*
2-Амино-5-нитроаценафтен	181	—	*86*
4-Амино-3-нитроаценафтен	224	—	*192, 1036, 1112, 1154*
4-Амино-5-нитроаценафтен	140—141	—	*725*
2-Амино-4-хлораценафтен, ацетильное производное	210—211	71,5	*828, 1154*
2-Амино-5-хлораценафтен, ацетильное производное	207—208	73,5	*828, 1154*
4-Амино-5-хлораценафтен	145—146	—	*61, 1187*
2,7-Диамино-4,5-дихлораценафтен	232	92	*1108*
2-Амино-4-бромаценафтен, ацетильное производное	213—214	71,5	*828, 1154*
2-Амино-5-бромаценафтен, ацетильное производное	206—207	56—72,3	*828, 1154*
4-Амино-5-бромаценафтен	133		*79, 1192*
4-Амино-5-иодаценафтен	107—108	66,8	*1187*
α-(4-Аценафтил)-этиламин, формильное производное	148—149	96	*1114*

* Аминоспирты и аминокислоты см. в соответствующих главах.

ГЛАВА

IX

Оксипроизводные аценафтена

Монооксиаценафтены и их производные

Описаны все теоретически возможные моноаценафтенолы и два изомера аценафтендиола (4,5- и 9,10-изомеры):

I (9, 10, 8, 1, 7, 2, 6, 3, 5, 4; OH) — II (OH) — III (OH) — IV (H_2C—CH—OH)

V (OH OH) — VI (HO—HC—CH—OH)

Попытки синтезировать оксипроизводные аценафтена методом щелочного плавления аценафтенсульфокислот дали отрицательные результаты: образуются либо аценафтилен и его полимер, либо оксиды. Однако А. И. Левченко и Р. А. Мороз недавно сообщили, что можно получить 2-оксиаценафтен (т. пл. 151—151,5 °C) с выходом 85—90%, если вести щелочное плавление аценафтен-2-сульфокислоты 65%-ным раствором щелочи при 170—190 °C [1116]. Обработкой 2-оксиаценафтена ацетиленом в присутствии едкого натра под давлением 26—37 *ат* при 180—190 °C эти авторы получили виниловый эфир 2-оксиаценафтена.

Ярборо и Карр синтезировали 4-оксиаценафтен из 4-бромаценафтена через магнийорганическое соединение с выходом 15% [1117]. По германскому патенту, 4-оксиаценафтен с т. пл. 126 °C можно получить из 4-аминоаценафтена через диазосоединение [352]. По другому патенту [95], лучшие результаты дает нагревание до высокой температуры 4-аминоаценафтена и его производных с водой и минеральными кислотами или с солями сильных

кислот (хлористый алюминий, хлористый цинк и др.). В отличие от синтеза через диазосоединение здесь достигаются очень хорошие выходы. Например, 4-оксиаценафтен получается нагреванием 4-аминоаценафтена до 200 °С с разбавленной серной кислотой в течение 8 *ч* под давлением или с водным раствором хлористого цинка при 225 °С в течение 24 *ч*.

Нагреванием водного сернокислого раствора 4-аминоаценафтена в течение 8 *ч* в запаянной трубке при 190 °С получен технический 4-оксиаценафтен с выходом 73% (выход чистого продукта 57%) [657]. Получен также ряд производных (галоид-, нитро- и др.) 4-оксиаценафтена. 4-Оксиаценафтен-2-сульфокислота получается с выходом 84% нагреванием соответствующей аминоаценафтенсульфокислоты с водой под давлением в присутствии веществ, имеющих в растворе кислотный характер [634, 805].

По патенту «И. Г. Фарбениндустри» [449], 3-оксиаценафтен II (т. пл. 146 °С) предлагается получать нагреванием 100 *г* 3-аминоаценафтенсульфата с 1000 *г* 5%-ной серной кислоты в течение 10 *ч* в автоклаве при 200 °С.

Рядом авторов получен 3-амино-4-оксиаценафтен VIII с т. пл. 159 °С из 4-аминоаценафтена VII следующим образом [192, 657]:

VII (NH_2) $\xrightarrow{CH_3COOH}$ ($NHCOCH_3$) $\xrightarrow{HNO_3}$ (NO_2, $NHCOCH_3$) $\xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH}$

$\longrightarrow$ (NO_2, OH) $\longrightarrow$ (NH_2, OH) VIII

Рихтер и Фейст синтезировали ряд производных 4-оксиаценафтена III, часть которых приведена на схеме [1113]:

III (OH) $\longrightarrow$ ($OCOCH_3$) $\longrightarrow$ ($COCH_3$, OH) $\longrightarrow$ ($C(=NOH)-CH_3$, OH) $\longrightarrow$

$\longrightarrow$ ($NHCOCH_3$, OH) $\xrightarrow{-H_2O}$ (N=C(O)—CH_3) $\xrightarrow{C_6H_5CHO}$ (N=C(O)—CH=CHC_6H_5)

Из 2-аминоаценафтена получен через диазосоединение 2-оксиаценафтен I с т. пл. 151—151,5 °С [86].

Окислением аценафтена перекисью свинца Марки получил с выходом 27—30% 9-оксиаценафтен IV [383]. Этот же оксиаценафтен получается при окислении аценафтена суриком в растворе уксусной кислоты [212, 834, 689]. Т. пл. 144,5—145,5 °С. Выход 70—74%. В качестве промежуточного продукта получается аценафтилацетат, который довольно стоек к тетраацетату свинца [642].

4-Бромаценафтенол-10 IX с т. пл. 148—149 °С получен окислением 4-бромаценафтена тетраацетатом свинца [564]. Из аценафтена по этому методу получен 9-оксиаценафтен с выходом 65—70%. Гидролиз 4,9-дибромаценафтена X приводит к образованию 4-бром-9-оксиаценафтена XI (т. пл. 163—164 °С):

H_2C—CHOH ; BrHC—CH_2 $\xrightarrow{H_2O}$ HOHC—CH_2

Br ; Br ; Br

IX ; X ; XI

2-Этилаценафтенол-9 образуется при восстановлении соответствующего кетона [935].

При нагревании гидрохлорида 4,5-диаминоаценафтена до 200 °С с разбавленной соляной кислотой в течение 12 *ч* получается 4,5-диоксиаценафтен V с т. пл. 196—199 °С (диацетат, т. пл. 194—195 °С) [95].

Аценафтиленгликоли и их производные

9,10-Аценафтиленгликоль VI выделен в виде двух изомеров: один (т. пл. 212—213 °С), менее растворимый в воде и спирте, которому приписывают *цис*-форму, и второй (т. пл. 159,5 °С), более растворимый *транс*-изомер. 9,10-Аценафтиленгликоль был впервые получен Эваном и Коганом [277] и позже Гребе и Жекье [369] из 9,10-аценафтилендибромида XII нагреванием с едким кали в уксусной кислоте. Из 40 *г* дибромида получается 10 *г* моноацетата аценафтиленгликоля XIII.

BrHC—CHBr $\longrightarrow$ HOHC—$CHOCOCH_3$ $\longrightarrow$ HOHC—CHOH

XII ; XIII ; VI

цис-Аценафтиленгликоль был получен также окислением аценафтилена [1200].

При восстановлении аценафтенхинона алюмогидридом лития образуется с выходом 89% смесь *цис*- и *транс*-аценафтиленгликолей. Их разделяют кристаллизацией из метанола [1327].

9,10-Аценафтилендибромид XII с бензоатом серебра дает на холоду монобензоат аценафтиленгликоля—бесцветные пластинки с т. пл. 189—190 °С. Если обработать аценафтиленбромид сухим этилатом натрия, он превращается в аценафтилен.

Монти получила аценафтиленгликоль окислением аценафтена селенистым ангидридом [234, 677]. Окисление можно вести в уксуснокислом растворе или действовать SeO_2 на сухой аценафтен при 150—200 °С. Лучшие результаты достигаются, если избыток SeO_2 добавить малыми порциями к расплавленному аценафтену и нагреть на металлической бане до 150—170 °С. Продукт реакции обрабатывают паром. Вместе с непрореагировавшим аценафтеном отгоняется и аценафтилен. Остаток после отгонки паром—*цис*-аценафтиленгликоль. Желтые блестящие иголки. Т. пл. 210—212 °С. Диацетат, т. пл. 130—131 °С.

Стереохимию аценафтиленгликолей подробно изучали Жак и Рул [367].

Окислением аценафтиленгликоля тетраацетатом свинца получен диальдегид с т. пл. 130 °С [395]. Кинетику этой реакции изучили Морикони с сотр. [1118].

Криге окислил аценафтилен XIV четырехокисью осмия в *цис*-аценафтиленгликоль [439]. Автор выделил промежуточный продукт—соединение аценафтилена с OsO_4, которому приписывает строение XV:

HC=CH (XIV) —OsO_4→ (XV: O O / Os / O O / HC—CH) —$2H_2O$→ HOHC—CHOH (VI) + H_2OsO_4

Окислением 2-нитроаценафтена XVI хромовой кислотой получен 2-нитро-9,10-диоксиаценафтен XVII (т. пл. 137—139 °С) наряду с 2-нитронафталевой кислотой XVIII [86]:

$H_2C—CH_2$, NO_2 (XVI) ⟶ HOHC—CHOH, NO_2 (XVII) ⟶ HOOC COOH, NO_2 (XVIII)

Из этилмагнийбромида и аценафтенхинона получен 9,10-диэтилаценафтиленгликоль (т. пл. 197—198 °С) [579]. Синтез 4-бром-9,10-диэтилаценафтиленгликоля XX и других гликолей осуществлен взаимодействием гриньяровского реактива на основе алкилбромида с бензольным раствором 4-бромаценафтенхинона XIX [78, 111]. Дегидратация полученных диалкилгликолей привела к новому классу окрашенных углеводородов типа XXI:

XIX (OC—CO, Br) $\xrightarrow{C_2H_5MgBr}$ XX (C_2H_5—C(OH)—C(OH)—C_2H_5, Br) ⟶ XXI (CH_3—HC=C—C=CH—CH_3, Br)

Их окраску автор объясняет наличием группировки *A*:

=C—C=

A

Бахман и Чу получили таким же путем ряд диарилаценафтендиолов из аценафтенхинона и гриньяровского реактива [271]. Эти гликоли были затем переведены в соответствующие диарилаценафтеноны нагреванием с иодом в уксусной кислоте. Из этих же гликолей авторы получили диарилаценафтилены заменой OH-группы на галоид и последующей обработкой цинком [271].

Описан также 9,10-ди-(α-нафтил)-аценафтиленгликоль (т. пл. 142 °С), полученный действием α-нафтилмагнийбромида на аценафтенхинон [224].

Найдено, что при конденсации аценафтенхинона с *п*-крезолом, β-нафтолом или *м*-ксиленолом получаются производные аценафтиленгликоля XXII, тогда как в этих же условиях *о*- и *м*-крезолы, α-нафтол, *о*- и *п*-ксиленолы и тимол дают производные аценафтенона типа XXIII [227, 232]. Соединения типа XXII при действии концентрированной серной кислоты отщепляют воду и переходят в соединения типа XXIII:

XXII (R—C(OH)—C(OH)—R) XXIII (OC—C(R)—R)

Изучено действие фенилмагнийбромида и фениллития на нафталевый ангидрид XXIV [42]:

XXIV — C_6H_5MgBr → XXV ← C_6H_5MgBr — XXVI

$C_6H_5—OC \quad CO—C_6H_5$ → XXV

XXV → XXVII, XXVIII; XXVIII → XXIX

При этом установлено, что фенилмагнийбромид с нафталевым ангидридом дает 9,10-дифенилаценафтиленгликоль XXV с т. пл. 150—156 °С, идентичный с полученным Бешке [301] из аценафтенхинона XXVI. Следовательно, одновременно с внедрением двух фенильных групп идет отнятие ангидридного атома кислорода.

Описано [42,301] два стереоизомера 9,10-дифенилаценафтиленгликоля с т. пл. 155—156 °С и 171—173 °С. Оба они при кипячении с соляной кислотой дают один и тот же 9,9-дифенилаценафтенон-10. Ниже приводится методика получения этого гликоля [42].

В раствор фенилмагнийбромида (из 17 *г* бромбензола и 3 *г* магния в абсолютном эфире) вносят 4 *г* нафталевого ангидрида, и после нагревания в течение многих часов на водяной бане продукт реакции разлагают уксусной кислотой. Эфирный раствор обрабатывают раствором едкого натра и водой, эфир упаривают, а остаток перекристаллизовывают из смеси бензола с петролейным эфиром. Получается стереоизомер с т. пл. 155—156 °С, идентичный продукту, полученному ранее Бешке [301]. Второй изомер (т. пл. 171—173 °С) получен этим же автором из фенилмагнийбромида и 1,8-дибензоилнафталина [42].

При кипячении гликоля XXV в уксусной кислоте в присутствии хлористого водорода происходит пинаколиновая перегруппировка и образуется уже описанный в литературе [301] 9,9-дифенилаценафтенон-10. Аналогично протекает реакция и с 9,10-диалкилпроизводными 9,10-аценафтиленгликоля [201, 418]. При обработке соляной кислотой на холоду гликоль XXV дает довольно стойкий дихлорид XXVIII. В присутствии медной бронзы отщепляются оба атома хлора и получается 9,10-дифенилаценафтилен XXIX.

Иначе действует фениллитий на нафталевый ангидрид XXIV. С 2 *моль* фениллития нафталевый ангидрид дает лактон 1-(дифенилоксиметил)-8-нафтойной кислоты. Этот лактон XXX может присоединить еще одну молекулу фениллития с образованием полуацеталя XXXI. Последний получается также при действии фениллития на диметилнафталат XXXII и на 1,8-дибензоилнафталин XXXIII. При обработке полуацеталя XXXI хлористым водородом в уксусной кислоте образуется оксониевая соль XXXIV, которая разлагается влагой воздуха с регенерацией полуацеталя:

Цис- и *транс-*дитолилаценафтиленгликоли изучены Брауном [418].

Описано большое число оксипроизводных аценафтена с оксигруппой в боковой цепи. Восстановление 4-аценафтальдегида [727] и аценафтен-4-карбоновой кислоты [1208] дает 4-аценафтилкарбинол. Конденсацией аценафтена или 4-магнийбромаценафтена с окисью этилена получен β-(4-аценафтил)-этанол [207, 810].

Многочисленные вторичные спирты с аценафтеновым ядром образуются при восстановлении аценафтилалкилкетонов [747, 1079, 1080]. Из ацетилаценафтена и соответствующих галоидмагнийалкилов получен ряд третичных спиртов [692, 1079].

4-Оксиметилаценафтен получен из 4-аценафтилметиламина [658]. Конденсация кетона Михлера с аценафтеном дает тетраметилдиаминодифенил-4-аценафтилкарбинол [469, 56].

Эквимолекулярные количества аценафтена и бензила на солнечном свету образуют продукт, которому приписывалось строение XXXV [231]. В 1962 г. для этого соединения предложено строение XXXVI [1082]:

XXXV XXXVI

Описан ряд аминоспиртов с ядром аценафтена [828] (см. стр. 96).

Действием реактива Гриньяра на 4-(β-ацетопропионил)-аценафтен XXXVII получены 1,4-гликоли XXXVIII, которые дегидратацией переведены в аценафтилтетрагидрофурановые производные XXXIX [918]:

XXXVII XXXVIII XXXIX

Здесь $R = CH_3$ или C_2H_5

Некоторые оксипроизводные аценафтена предложены в качестве антиоксидантов [1204, 1205].

ГЛАВА

X

Альдегиды и кетоны с ядром аценафтена

Аценафтальдегиды (формилаценафтены)

По реакции Гаттермана получен 4-формилаценафтен с т. пл. 87 °С [793]. Позже Физер и Джонс из аценафтена и N-метилформамида в присутствии хлорокиси фосфора получили другую форму этого альдегида с т. пл. 107,4—108 °С [727]. Низкоплавкая форма (т. пл. 88 °С) была получена также нагреванием аценафтена с диметилформамидом [966]. Горвин нашел, что низкоплавкая форма метастабильна и переходит в стабильную (с т. пл. 108 °С), если раствор первой в петролейном эфире пропустить через окись алюминия. По мнению автора, метастабильная форма становится стойкой в присутствии следов смолистых загрязнений [431]. Перро и Ансарти полагают, что низкоплавкая форма альдегида содержит до 15% аценафтена [1079].

2-Формилаценафтен получен восстановлением 2-аценафтоилхлорида над $Pd/BaSO_4$ с выходом 72% [693].

Описаны также производные аценафтена с альдегидной группой в пятичленном кольце. Формилированием аценафтенола смесью диметилформамида и хлорокиси фосфора получен 9-хлор-10-формилаценафтен I. Гидролизом последнего 20%-ным раствором едкого кали получен 9-окси-10-формилаценафтен II [1206].

Если аценафтенон обработать этилформиатом в присутствии этилата натрия, то получается с хорошим выходом 10-формилаценафтенон-9 III [1207].

ClHC—CH—CHO (I) $\xrightarrow{KOH}$ HOHC—CH—CHO (II); OC—CH—CHO (III)

Формилирование аценафтена диметилформамидом в присутствии хлорокиси фосфора в растворе толуола дает с малым выходом 9-формилаценафтилен [1088]. При окислении он превращается в нафталевый ангидрид, чем доказывается нахождение альдегидной группы в пятичленном кольце.

Ацилирование аценафтена

Ацильные производные аценафтена были предметом исследования многих авторов. Описаны ацильные производные аценафтена общего строения $C_{12}H_9COR$, где $R=C_1—C_{17}$. Моноацилирование аценафтена протекает легко, с выходами, часто близкими к количественному. В присутствии хлористого алюминия ацильный остаток вступает преимущественно (90—98%) в положение 4 (5) и всегда образуется немного 2-изомера. Из ацетилхлорида и аценафтена по Фриделю—Крафтсу, Гребе и Хаас впервые получили 4-ацетилаценафтен IV и установили его строение [23].

Физер с сотр. подробно изучали реакцию ацетилирования аценафтена во фтористом водороде [229, 692, 693]. Они нашли, что при ацилировании аценафтена в присутствии фтористого водорода уксусной кислотой, ее ангидридом или хлорангидридом выходы изомеров одинаковые. В этих условиях 2-ацетилаценафтен V получается с выходом 25%. Если реакцию вести под давлением (13 *ат*), выход 2-изомера повышается до 37%, а выход 4-изомера IV снижается соответственно до 43%.

COCH₃ IV

COCH₃ V

При ацилировании аценафтена уксусным ангидридом в присутствии трехфтористого бора выход 4-ацетилаценафтена достигает 80% [749]. Б. А. Розенберг с сотр. изучали ацетилирование аценафтена в присутствии хлорной кислоты и ангидрона. В присутствии хлорной кислоты выход 59%, а в присутствии ангидрона—81,6% технического ацетилаценафтена [1119, 1304]. С этими же катализаторами они получили ряд других ацилпроизводных аценафтена ($C_3—C_6$) с выходом 19—68%. Авторы считают, что в принятых ими условиях образуются только 4-ацилаценафтены.

М. М. Дашевский и Е. М. Шамис разработали метод ацилирования комплексом уксусного ангидрида или ацетилхлорида с хлористым алюминием в растворе дихлорэтана [1075]. По этому методу технический ацетилаценафтен получается с выходом 95—98%, с содержанием 90—95% 4-изомера (т. пл. 69—70 °С) и 5—10% 2-изомера (т. пл. 103—104 °С).

Показано также, что можно ацетилировать аценафтен хлористым ацетилом в присутствии малых количеств порошкообразного железа (0,01 *г-ат*) или хлорного железа (0,006 *г-мол*). Выход 4-ацетилаценафтена 48% [1152].

Пропионилирование аценафтена, как и ацетилирование, дает главным образом 4-пропионилаценафтен с примесью небольшого количества 2-изомера [23, 442, 676, 828, 932, 1057].

Производные 4-бензоилаценафтена [442]

$+ C_6H_5COCl[AlCl_3]$

$C_6H_5CH_2Cl[ZnCl_2]$

Конденсацией аценафтена по Фриделю—Крафтсу с хлорангидридами кислот от C_5 до C_{17} в сероуглероде был получен ряд кетонов с выходом 60—90% [496].

Бензоилирование аценафтена описано многими авторами [23, 229, 442, 1022]. Выделено два изомера. Как и при ацетилировании, главным продуктом является 4-бензоилаценафтен наряду с небольшим количеством 2-изомера. 2-Бензоилаценафтен был также получен из аценафтен-2-карбоновой кислоты и фенилмагнийбромида [233]. И. П. Цукерваник с сотр. получили 4-бензоилаценафтен с выходом до 82% нагреванием бензоилхлорида с аценафтеном в присутствии малых количеств металлического алюминия, железа или хлорного железа [1152].

Изучено ацетилирование и бензоилирование 4-хлор- и 4-бромаценафтенов [1154]. Выделенным кетонам приписано следующее строение:

Здесь X = Cl, Br; R = CH_3, C_6H_5

Строение второго кетона кажется сомнительным и требует проверки.

Ряд производных 4-бензоилаценафтена и 4-бензоилнафталевого ангидрида описали Дзевонский и Рихлик [442]. Они приведены на схеме (стр. 108).

Конденсацией аценафтена с фенилацетилхлоридом получен 4-бензилаценафтилкетон с выходом 65—68% [927]. 2-Изомер с выходом около 30% был получен из аценафтена и фенилуксусной кислоты в присутствии безводного фтористого водорода [692].

Кротоновая кислота ацилирует аценафтен в положение 4, но продукт реакции VI тотчас же циклизуется с образованием 1'-метил-3'-кето-3,4-циклопентеноаценафтена VII [229]. Выход 62%.

$CH_3—CH=CHCOOH$

VI VII

Диацетилаценафтен

Диацильные производные аценафтена образуются с трудом и выходы обычно невелики. В ряде работ диацетилаценафтен с т. пл. 149 °C описан как 4,5-изомер [179, 331, 731, 1077]. В патентах он описан как 2,4-изомер [731, 106]. Рихтер и Штоккер получили

по Фриделю—Крафтсу диацетилаценафтен с т. пл. 148—149 °С и описали его как 2,5-изомер [1320]. Несколько ранее Андерсоны примерно в тех же условиях получили диацетилаценафтен с той же температурой плавления, но описали его как 4,5-изомер [1077]. М. М. Дашевский и Е. М. Шамис синтезировали диацетилаценафтен по методу Андерсонов и по методу Рихтера и Штоккера. Оказалось, что оба продукта идентичны и имеют одну и ту же температуру плавления (149 °С). Эти авторы получили диацетилаценафтен VIII как из 4-ацетилаценафтена IV, так и из 2-ацетилаценафтена V [1076]:

$COCH_3$ IV → $COCH_3$, $COCH_3$ VIII ← $COCH_3$ V

Этот же изомер VIII получается при прямом введении в молекулу аценафтена двух ацетильных групп.

Следовательно, при ацетилировании аценафтена по Фриделю — Крафтсу в присутствии хлористого алюминия первая ацетильная группа вступает преимущественно в 4-(5)-положение, а вторая в положение 7, что соответствует 2,5-изомеру. Это подтверждается также и тем, что при окислении этого диацетилаценафтена гипохлоритом натрия получается аценафтендикарбоновая кислота, которая не дает имида, между тем как имид 4,5-изомера получен. Аналогично этому дипропионилаценафтен, полученный по Фриделю — Крафтсу и описанный в литературе как 4,5-изомер [676, 331, 932, 1057], по данным М. М. Дашевского и З. П. Малеванной, оказался 2,5-дипропионилаценафтеном (т. пл. 120—121 °С), так как при ацилировании 2- и 5-пропионилаценафтенов образуется один и тот же дипропионилаценафтен [1071].

Ряд ацилпроизводных аценафтена был синтезирован Физером с сотр. [113, 229, 694]. Из аценафтена и янтарного ангидрида получены β-(2-аценафтоил)- и β-(4-аценафтоил)-пропионовые кислоты IX [113, 694, 1056]:

$—CO—CH_2—CH_2—COOH$

IX

Кислота IX при нагревании с расплавленным $NaCl/AlCl_3$ при 150 °С дает продукт циклизации, которому, по швейцарскому патенту, приписывалось строение X [775]. По патенту США, в зависимости от условий циклизации аценафтоилпропионовой кислоты получается продукт X или Xa [777]:

$-CH-CH_2$ / $-CH$ CO / O — X

$-CO$ / $-CH-CH_2-COOH$ — Xa

Если кетокарбоновую кислоту Xa нагревать короткое время при 120—140 °С, то она превращается в лактон X. Этот продукт нерастворим в щелочах, с гидроксиламином дает диоксим, а при окислении — 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновую кислоту, поэтому Физер и Петерс считают, что это дикетон, которому соответствует строение XI. При восстановлении он дает продукт XII:

$-CO-CH_2$ / $-CO-CH_2$ (XI) ⟶ $-CH_2-CH_2$ / $-CH_2-CH_2$ (XII)

Следует отметить работу Майера и Мюллера, которые изучили замыкание кольца у алкиларилкетонов. Они нашли, что циклизация под действием концентрированной серной кислоты идет легко с образованием инданонов. Исключение составляют только некоторые углеводороды, в том числе и аценафтен [361].

Конденсацией аценафтена с малеиновым ангидридом и последующей циклизацией образовавшейся 4-аценафтоилакриловой кислоты XIII получен продукт, которому приписывалось строение XIV [113, 1019, 1081]:

$CO-CH=CH-COOH$ (XIII) ⟶ OC $CH-COOH$ / CH_2 (XIV); $CH-COOH$ / $OC-CH_2$ (XIVa)

Однако этот продукт при окислении не дает 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновую кислоту. По-видимому, циклизация идет с образованием пятичленного кольца (XIVa).

По германскому патенту, 2-(аценафтоил)-пропионовую кислоту можно получить конденсацией аценафтена с янтарным ангидридом в присутствии хлористого алюминия при обыкновенной температуре [636]. Таким же путем была получена 4-аценафтоилпиколиновая кислота из аценафтена и хинолиновой кислоты [519, 523].

Продукты ацилирования аценафтена приведены в табл. 22.

ТАБЛИЦА 22

Продукты ацилирования аценафтена

Соединение	Литература	Соединение	Литература
Ацетилаценафтен	*22, 23, 169, 229, 233, 489, 692, 693, 749, 828, 843, 875, 1075, 1119*	Аценафтилбензилкетон	*403, 509, 692, 927*
		Мезитоилаценафтен	*482, 858, 859*
Диацетилаценафтен	*169, 179, 331, 731, 1055, 1076*	$C_{12}H_9COR$; $R = C_5H_{11}—C_{17}H_{35}$	*496*
Пропионилаценафтен	*23, 676, 828, 932, 1057, 1071*	Аценафтоилуксусная кислота	*585*
Дипропионилаценафтен	*676, 1071*	Аценафтоилпропионовая кислота	*113, 591, 636, 694, 1056*
Бутирилаценафтен	*624*		
Бензоилаценафтен	*22, 23, 403, 442, 582, 732, 927, 998, 1022*	Аценафтоилакриловая кислота	*578, 1157*
		Циклические кетоны с ядром аценафтена	*542, 710, 777, 796, 984*

Пирацен

Исследовалась возможность ввести второй этиленовый мостик в свободные *пери*-положения, чтобы получить углеводород, названный пираценом XV. При попытке синтезировать в качестве промежуточного продукта по Фриделю—Крафтсу дикетопирацен из аценафтена и оксалилхлорида была получена только аценафтен-4-карбоновая кислота XVI [168, 169]. С бромацетилбромидом аценафтен в присутствии хлористого алюминия дает только 4-(бромацетил)-аценафтен XVII [169] вместо ожидаемого пираценона; попытка получить этот кетон циклизацией 4-аценафтилуксусной кислоты [955] также оказалась безуспешной.

COOH COCH$_2$Br

XV XVI XVII

Описанный Флейшером и Вольфом дикетопирацен с т. пл. 226 °C, полученный ими конденсацией аценафтена с оксалилбромидом [169], оказался, по исследованиям Рихтера и Штоккера, диаценафтилкетоном, который был ранее описан Дзевонским [115]. Впервые пирацен синтезировали Андерсон с сотр. весьма

сложными путями, исходя из инданона [955] или из тетрамина [1077].

Позже Рихтер и Штоккер нашли, что можно получить дикетопирацен XVIII конденсацией аценафтена с оксалилбромидом в присутствии бромистого алюминия [1055]:

COBr | COBr —$AlBr_3$→ OC—CO XVIII

Восстановление этого дикетона по Клеменсену приводит к пирацену.

Некоторые конденсированные производные аценафтена

Физер с сотр. получил 1′-метил-3′-кето-3,4-циклопентеноаценафтен XIX из аценафтена и масляной кислоты, а также из 4-кротонилаценафтена XX:

CH_3 | CH ‖ CO—CH XX ⟶ CH_3 O= XIX

В качестве конденсирующего средства был использован фтористый водород [229]. 4-Кротонилаценафтен был получен из кротонилхлорида и аценафтена в присутствии хлористого алюминия. При окислении он дает 1,4,5-нафталинтрикарбоновую кислоту, чем доказывается его строение. В отличие от продукта конденсации с янтарной кислотой, образующегося в результате *пери*-циклизации, с кротоновой кислотой аценафтен образует 4-производное, которое сразу циклизуется с образованием 1′-метил-3′-кето-3,4-циклопентеноаценафтена XIX.

С целью изучения канцерогенных свойств веществ, близких по строению к метилхолантрену, был получен продукт конденсации XXI аценафтена с α-нафтойной кислотой [903]:

$H_2C—CH_2$ + COOH ⟶ $H_2C—CH_2$ CO ⟶ H_2C— XXI

В отличие от метилхолантрена этот продукт оказался мало активным.

Физер и Килмер [692] осуществили синтез холантренкарбоновой кислоты XXII рядом следующих превращений:

CH_3COCl → $COCH_3$ → $(NH_4)_2S_x$ → CH_2CONH_2 → CH_2COOH → o-$NO_2C_6H_4CHO$ → $COOH$ | $C=CH—C_6H_4NO_2$ → $FeSO_4$ → $COOH$ | $C=CH—C_6H_4NH_2$ → $COOH$

XXII

Пиролизом 2-бензоилаценафтена XXIII был получен 1,9-метилен-1,2-бензантрацен XXIV [233]:

OC →

XXIII XXIV

Лорриман нагревал аценафтен с фталевым ангидридом и хлористым алюминием в бензольном растворе [925, 973]. На холоду реакция идет только между аценафтеном и фталевым ангидридом, в результате чего получается 2-(4′-аценафтоил)-бензойная кислота с выходом 90%. При дальнейшем нагревании с добавлением уксусного ангидрида образуется фенил-(4-аценафтил)-фталид XXV, который при окислении дает фенил-(4,5-дикарбоксинафтил-1)-фталид XXVI:

HOOC COOH

O—C O—C

O=C O=C

XXV XXVI

3,6-Дихлорфталевый ангидрид, подобно фталевому, в присутствии хлористого алюминия образует с аценафтеном 4-аценафтоил-3,6-дихлорбензойную кислоту [581].

Ундервуд и Уэлч рекомендуют использовать продукты конденсации фталевого ангидрида с аценафтеном (т. пл. 198—200 °С) для идентификации последнего [801].

По патенту США, многочасовым нагреванием аценафтена с фталевым ангидридом и хлористым алюминием получают циклический кетон XXVII, который при окислении дает ангидрид кетокислоты XXVIII [140]:

XXVII → XXVIII

Эта реакция была позже изучена З. А. Вейнбергом [68], который нашел, что при спекании аценафтена с фталевым ангидридом преимущественно образуется продукт, которому соответствует строение XXIX, так как при окислении и последующем декарбоксилировании полученной кислоты XXX образуется уже известный 4,5-фталоилнафталин XXXI. Строение продукта XXIX автор доказал синтезом его из аценафтоилбензойной кислоты XXXII.

XXIX XXX XXXI XXXII

В работе З. А. Вейнберга представляет интерес легкость образования семичленного цикла и его стойкость. См. также [801].

Опубликован ряд патентов, в которых описывается получение циклических кетонов с аценафтеновым ядром [92, 118, 361, 481, 578]. Сущность этих методов заключается в введении в аценафтеновое ядро остатков масляной, кротоновой, малеиновой и других кислот с последующей циклизацией. По германскому патенту,

полициклические кетоны получают нагреванием паров ароматических или гетероциклических кетонов, имеющих галоид в ортоположении к кетогруппе; реакция идет с катализаторами и без них [87]. Таким путем из *о*-хлорбензоилаценафтена XXXIII получен циклический кетон XXXIV:

XXXIII —→ XXXIV

Конденсацией аценафтена с *о*-толуилхлоридом в присутствии хлористого алюминия получен 4-*о*-толуилаценафтен XXXV, который при 400—410 °С дает 3,4-(нафто-2,3)-аценафтен XXXVI [796]:

XXXV —→ ($-H_2O$) XXXVI

ГЛАВА
XI

Аценафтенон

С практической стороны аценафтенон и его производные интересны тем, что они могут быть использованы в синтезе индигоидных красителей вместо аценафтенхинона. Отсутствие до настоящего времени технически пригодного метода получения аценафтенона ограничивает возможности его использования.

Эван и Коган, желая получить метиловый эфир аценафтиленгликоля, обработали аценафтиленгликоль иодистым метилом в присутствии алкоголята натрия [277]. Вместо ожидаемого эфира эти авторы впервые получили аценафтенон IV с т. пл. 121 °С.

Гребе и Гфеллер пришли к аценафтенону IV, проводя осторожное восстановление аценафтенхинона III цинковой пылью [22]. Выход невелик.

Позже было найдено, что выход можно увеличить до 45% от теории, если восстанавливать не свободный аценафтенхинон, а его фенилгидразон [246]. Гребе и Жекье перешли от аценафтенхинона к аценафтенону через дихлорид I [370]. Они также показали, что аценафтиленгликоль II при нагревании с концентрированной соляной кислотой в течение нескольких мгновений переходит в аценафтенон IV.

OC—CCl_2 (I) —H_2→ OC—CH_2 (IV) ←HCl— HOHC—CHOH (II)

OC—CO (III) —H_2→ IV

III —PCl_5→ I

Ниже приведена методика получения аценафтенона по Гребе и Жекье.

Нагревают аценафтенхинон с 1 *моль* пятихлористого фосфора и четырехкратным количеством толуола с обратным холодильником в течение 1—1,5 *ч*. Аценафтенхинон постепенно переходит в раствор. Горячий раствор фильтруют и фильтрат разбавляют лигроином. Для удаления не вступившего в реакцию аценафтенхинона выпавший осадок дихлораценафтенона обрабатывают водным раствором бисульфита, затем перекристаллизовывают из бензола. Можно также подвергнуть восстановлению сырой продукт. Его обрабатывают в горячей уксусной кислоте цинковой пылью, затем раствор разбавляют водой и аценафтенон отгоняют с водяным паром. Т. пл. 121 °С. Выход до 45%.

Если нагревать 9,9-дихлораценафтенон-10 с 1,5 *моль* пятихлористого фосфора 16 *ч* при 140—150 °С, можно получить 9,9,10,10-тетрахлораценафтен с выходом 57% [1124].

Физер и Кэзон окислили аценафтенол-9 хромовым ангидридом в уксусной кислоте при 28—32 °С и получили 64,5 *г* (46%) аценафтенона из 100 *г* аценафтенола [233]. Таким же путем из 4-бромаценафтенола-9 получен 4-бромаценафтенон-9 V (т. пл. 195 °С) [564]:

OC—CH_2

Br

V

По французскому патенту, аценафтенон можно получить окислением аценафтена кислородом в жидкой фазе (в уксусной кислоте) в присутствии катализаторов, например $CoCl_2$, $Mn(CH_3COO)_2$ [938]. По другому патенту, аценафтен можно окислить до аценафтенона закисью азота под давлением выше 100 *ат* при 200—350 °С [812].

Аценафтенон и его производные можно получить циклизацией хлорангидрида α-нафтилуксусной кислоты VI в присутствии хлористого алюминия [375, 952]:

CH_2—COCl $\xrightarrow{AlCl_3}$ H_2C—CO

VI IV

Быу-Хой и Каньян синтезировали аценафтенон из α-хлорметилнафталина следующим путем [155]:

$CH_2{-}Cl \xrightarrow{KCN} CH_2{-}CN \xrightarrow{H_2O} CH_2{-}COOH \xrightarrow{PCl_5}$

$\longrightarrow CH_2{-}COCl \xrightarrow{AlCl_3} H_2C{-}CO$

Этим же методом получены 2-метилаценафтенон, 4-метилаценафтенон, 2,7-диметилаценафтенон, 2,6-диметилаценафтенон [216] и другие алкил- и алкоксипроизводные аценафтенона [1087, 1121, 1122, 1123]. Так же был получен 9-фенилаценафтенон-10 действием хлористого алюминия на фенил-α-нафтилацетилхлорид VII. При окислении хромовой кислотой кетон VIII превращается в бензоилнафтойную кислоту IX:

$C_6H_5{-}CH{-}COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{-}CH{-}CO \xrightarrow{CrO_3} C_6H_5{-}OC \quad COOH$

VII VIII IX

Описаны также ди- и трифенилпроизводные аценафтенона [1193, 1211]. Они получаются в результате пинаколиновой перегруппировки диарилаценафтиленгликолей:

$(HO)(Ar)C{-}C(OH)(Ar) \longrightarrow OC{-}C(Ar)_2$

Эту реакцию подробно изучили Браун и Бартлет [201, 418].

Аценафтенон кристаллизуется из спирта. Т. пл. 121—123 °С. Пикрат 1 : 1, т. пл. 113 °С. При нагревании с щелочами, как и при окислении, образует нафталевую кислоту. Легко растворяется в спиртовой щелочи, давая фиолетовую окраску; кислоты выделяют аценафтенон неизмененным. С бромом в сероуглероде аценафтенон дает 9-бромаценафтенон-10 и 9,9-дибромаценафтенон-10 (продукты X и XI) [369]:

$BrHC{-}CO \qquad X_2C{-}CO \qquad X = Br$ или Cl

X XI

При нагревании X с медной бронзой получается продукт конденсации—диаценафтилдион XII, который получается также с выходом 93% при нагревании 9,9-дихлораценафтенона-10 с сернистым натрием [246].

OC—CH——HC—CO

XII

При окислении аценафтенона тетраацетатом свинца в уксусной кислоте образуется 9-ацетоксиаценафтенон-10 [573]

$CH_3COOCH—CO$

При обработке аценафтенона в пиридине уксусным ангидридом вместе с малым количеством диаценафтилдиона получается красное вещество с т. пл. 245—247 °С и желтое вещество с т. пл. 145—147 °С. Получившая эти соединения Гиги приписывает красному продукту строение XIII, а желтому—XIV [211]:

N—C=C—$OCOCH_3$

XIII

$COCH_3$

N—C=C—$OCOCH_3$

XIV

При омылении красный продукт XIII дает енол XV, который перегруппировывается в 9-(γ-пиридил)-аценафтенон-10 XVI:

N—C=C—OH → N—CH—CO

XV XVI

Аценафтенон с формальдегидом в присутствии карбоната натрия или гидроокиси бария дает 9-оксиметилаценафтенон-10 с выходом 90—92% [405].

Быстрой обработкой аценафтенона бромом в растворе сероуглерода получен 9,9-дибромаценафтенон-10 XVII с т. пл. 161—162 °С [246]:

$OC—CBr_2$

XVII

Конденсацией аценафтенхинона III с аминами и фенолами Матей с сотр. получили большое число 9,9-диарилаценафтенонов-10 типа XVIII [227, 232, 239, 218, 238, 354, 1127—29]:

$OC—CO \longrightarrow OC—CAr_2$

III XVIII

Описаны также алкил- и арилпроизводные 9,9-дифенилаценафтенона-10 [1193, 1211].

По исследованиям Гиги, аценафтенон может реагировать в кетонной и енольной формах [49, 197, 211, 213, 198]:

$OC—CH_2 \rightleftarrows HO—C{=}CH$

Енольная форма не была выделена в чистом виде. Но существование этой формы доказывается синтезом ряда производных енола. Нагреванием аценафтенона с уксусным ангидридом и ацетатом натрия получен 9-ацетокси-10-ацетилаценафтилен XIX [197]. При омылении серной кислотой он дает 9-окси-10-ацетилаценафтилен XX:

$CH_3COOC{=}C—COCH_3 \longrightarrow HO—C{=}C—COCH_3$

XIX XX

Аналогично протекает реакция с бензойным ангидридом.

Получены также продукты конденсации ряда альдегидов [329, 981, 150, 906, 1213] с аценафтеноном общего типа XXI:

$OC—C{=}CHAr$

XXI

С бензальдегидом аценафтенон дает с количественным выходом бензилиден-9-аценафтенон-10 (XXI; $Ar{=}C_6H_5$), имеющий т. пл. 107 °C. Конденсацией последнего с ацетоуксусным эфиром получены производные флуорантена [1209].

В поисках противоопухолевых средств конденсацией аценафтенона с *п*-бис-(β-хлорэтил)-аминобензальдегидом был получен ди-(β-хлорэтил)-аминобензилиден-10-аценафтенон-9 [1111]:

$OC{-}C{=}CH{-}C_6H_4{-}N(CH_2CH_2Cl)_2$

Аценафтенон легко реагирует с реактивом Гриньяра, образуя соответствующие аценафтенолы [1208, 1349].

В присутствии этилата натрия аценафтенон конденсируется с этилформиатом. Образующийся 10-формилаценафтенон-9, по исследованиям Гиги с сотр., реагирует в трех таутомерных формах [1207]:

$OC{-}CH{-}CHO \rightleftharpoons OC{-}C{=}CH{-}OH \rightleftharpoons HO{-}C{=}C{-}CHO$

На долю енольных форм приходится до 88,5%.

Аценафтенхинон

В настоящее время аценафтенхинон I широко используется в синтезе высокопрочных красителей.

OC—CO

I

Ввиду большого практического значения, которое приобрел аценафтенхинон в синтезе красителей, вопросу прямого окисления аценафтена до хинона посвящено большое количество работ. Изучалось окисление аценафтена перекисью водорода [57], азотной кислотой [10], солями марганцевой кислоты [220, 922], молекулярным кислородом под давлением [120], а также парофазное окисление над различными катализаторами [103, 124, 135] и др. Ни один из этих методов не дал хороших выходов хинона.

Методы получения аценафтенхинона

Аценафтенхинон был впервые получен и изучен Гребе с сотр. [9, 22, 158].

Прямым окислением аценафтена бихроматом калия в уксусной кислоте аценафтенхинон получается с выходом не более 15%. Заменив бихромат калия бихроматом натрия, Гребе и Гфеллер увеличили выход хинона до 40—41%. Выход хинона можно увеличить до 55%, если грубо измельченный хромпик присыпать не сразу, а по частям к раствору аценафтена в ледяной уксусной кислоте, нагретому до 100 °С [371, 708]. Невысокий выход аценафтенхинона объясняется тем, что аценафтен окисляется лишь в довольно жестких условиях, т. е. в таких, при которых остановиться на стадии окисления до хинона довольно трудно. Окисление

идет обычно дальше — до нафталевой кислоты II, если условия достаточно жестки, либо не доходит до стадии хинона I, если эти условия слишком мягки. Методика получения аценафтенхинона окислением аценафтена хромпиком в уксусной кислоте подробно описана [708, 1025].

$H_2C—CH_2$ (аценафтен) ⟶ $OC—CO$ (I) ⟶ $HOOC\ \ COOH$ (II)

А. И. Киприанов и М. М. Дашевский, изучая метод Гребе и Гфеллера, столкнулись с тем, что выход хинона по этой методике сильно колеблется без видимых причин и что реакция сопровождается образованием красно-оранжевого продукта окисления, нерастворимого ни в соде, ни в бисульфите натрия [702]. Этого продукта получается тем больше, чем длительнее проводилась реакция окисления. Авторы установили, что указанный продукт представляет собой изоморфные кристаллы аценафтенхинона и нафталевой кислоты. Это было доказано прямым наращиванием аценафтенхинона на кристаллах нафталевой кислоты и наоборот. Такие же изоморфные кристаллы образует 4,5-дихлораценафтенхинон с 4,5-дихлорнафталевой кислотой. Если обрабатывать эти изоморфные кристаллы содовым раствором в присутствии органических растворителей, разделение хинона и кислоты практически доходит до конца [702, 705, 707].

Имеется указание, что триацетат марганца окисляет аценафтен до аценафтенхинона [922]. Выход не указан.

Рейссерт предложил новый путь синтеза аценафтенхинона [161, 378]. Он нашел, что аценафтен реагирует с алкилнитритами в присутствии хлористого водорода и дает с выходом 75,5% аценафтенхинонмонооксим III:

$H_2C—CH_2$ (аценафтен) $+\ 4HNO_2 \longrightarrow$ $OC—C{=}NOH$ (III),

Нагревание с концентрированной серной кислотой приводит к превращению оксима в аценафтенхинон. Замена амилнитрита на бутилнитрит повышает выход аценафтенхинона до 80%.

В. Л. Плакидин, И. А. Троянов и А. Е. Кретов разработали технический метод получения аценафтенхинона через аценафтенхинонмонооксим [1217, 1218]. В качестве растворителя они использовали триэтиленгликоль. По их мнению, в синтезе аценафтенхинонмонооксима главным действующим реагентом является не

азотистая кислота, а хлористый нитрозил и, в отличие от Рейсерта, они предлагают следующую схему реакции:

$$\text{аценафтен } (H_2C{-}CH_2) + 3NaNO_2 + 3HCl \longrightarrow (OC{-}C{=}NOH) + N_2O + 3NaCl + 3H_2O$$

Ниже приводится методика получения аценафтенхинона по этому методу [1217]. Нагревают 77,4 *г* аценафтена и 300 *мл* триэтиленгликоля до 97—104 °С, добавляют 20 *мл* 30%-ной HCl и при размешивании по каплям приливают еще 190 *мл* 30%-ной HCl. Одновременно мелкими порциями в течение 2 *ч* прибавляют 111 *г* нитрита натрия так, чтобы среда оставалась все время кислой (по конго). Размешивают еще 1 *ч* при той же температуре, выливают в холодную воду, фильтруют и осадок перемешивают в течение 4—5 *ч* со смесью 1 *кг* 15%-ной H_2SO_4 и 160 *г* 40%-ного формалина. Реакция протекает по схеме:

$$(OC{-}C{=}NOH) + CH_2O \xrightarrow{H_2SO_4} (OC{-}CO) + CH_2{=}NOH$$

Очищают аценафтенхинон через бисульфитное соединение. Выход очищенного продукта 68—76 *г* (74,7—83,5%); т. пл. 256—258 °С.

По патенту ФРГ, аценафтенхинонмонооксим можно получить из аценафтилена, действуя азотистой кислотой или веществами, отщепляющими азотистую кислоту в присутствии соляной кислоты. Выход оксима 80% [1219].

Быу-Хой и Каньян разработали общий метод синтеза аценафтенхинонов [155, 207, 216] из α-хлорметилнафталина по схеме:

$$CH_2{-}Cl \longrightarrow CH_2{-}CN \longrightarrow CH_2{-}COOH \longrightarrow CH_2{-}COCl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (H_2C{-}CO) \xrightarrow{n\text{-}ON{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2} (OC{-}C{=}N{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2) \longrightarrow (OC{-}CO)$$

Таким путем были синтезированы 2,6-диметил- и 2,7-диметилаценафтенхиноны. Выход, по-видимому, невелик, и метод представляет только теоретический интерес.

Изучено действие оксалилхлорида на 2-метилнафталин и на некоторые изомеры диметилнафталина в присутствии хлористого

алюминия. Найдено, что только 1,6-диметилнафталин дает удовлетворительные выходы диметилаценафтенхинона [165, 180]:

$$\text{1,6-}(CH_3)_2C_{10}H_6 + \begin{matrix}COCl\\ |\\ COCl\end{matrix} \xrightarrow{AlCl_3} \text{OC—CO, } CH_3\text{, } CH_3$$

Таким же путем были синтезированы различные производные аценафтенхинона [164, 537]. Кроме того, аценафтенхинон был получен из нафталина с выходом 60% следующим образом [281]:

$$C_{10}H_8 + CH_2(COCl)_2 \longrightarrow \text{OC—}CH_2\text{—CO} \xrightarrow{O} \text{OC—CO—CO} \xrightarrow{AlCl_3} \text{OC—CO}$$

Описан также синтез 3-метоксиаценафтенхинона по схеме [1130]:

$$C_{10}H_7OCH_3 \xrightarrow{C_6H_5N{=}C(Cl){-}C(Cl){=}NC_6H_5} C_6H_5N{=}C{-}C{=}NC_6H_5\ (OCH_3) \xrightarrow{H_2O} \text{OC—CO}\ (OCH_3)$$

Действием оксалилбромида на аценафтен в присутствии бромистого алюминия был получен с выходом 16,2% ацеаценафтенхинон (1,2-дикетопирацен) [1055]:

$$\text{H}_2\text{C—CH}_2 \ldots \text{OC—CO}$$

Свойства аценафтенхинона

Аценафтенхинон кристаллизуется из уксусной кислоты (1 : 25) в виде золотисто-желтых иголок. Т. пл. 261—263 °С [22, 161]. При 15 °С в 100 *г* уксусной кислоты растворяется 0,15 *г* хинона. Несколько менее растворим в бензоле и толуоле. Мало растворим в спирте [22]. При нагревании с карбонатами щелочных металлов не изменяется. С разбавленными растворами щелочей реагирует слабо. С концентрированными растворами щелочей дает

нафтальальдегидную кислоту, с раствором бисульфита натрия — бисульфитное соединение состава $C_{12}H_6O_2 \cdot NaHSO_3 \cdot 2H_2O$, которое растворяется довольно хорошо в горячей и плохо в холодной воде. Это бисульфитное соединение разлагается как серной кислотой, так и содой [22].

Описаны следующие цветные реакции на аценафтенхинон.

1. Растворяют 0,1 *г* аценафтенхинона в 20 *мл* уксусной кислоты. К 5 *мл* этого раствора прибавляют 1 *мл* толуола и 4 *мл* концентрированной серной кислоты. Возникает зеленая окраска. При взбалтывании с эфиром полученный раствор окрашивается в темно-красный цвет, тогда как фенантренхинон в этих условиях дает красно-фиолетовую окраску.

2. С тиофеном и концентрированной серной кислотой аценафтенхинон дает темно-зеленую окраску, которая при взбалтывании смеси с хлороформом переходит в голубую и далее в фиолетово-голубую. Фенантренхинон в этих условиях дает зеленую окраску.

Разработан метод определения индикана в моче, основанный на свойстве индикана количественно конденсироваться с аценафтенхиноном. Определение ведется колориметрически [599].

При нагревании аценафтенхинона с солянокислым гидроксиламином и содой в спиртовом растворе получается диоксим в виде коричневых кристаллов. Т. пл. 222 °С (разл.) [315, 371]. Описаны моно- и дифенилгидразоны [22, 393, 652], а также бензоилфенилгидразон аценафтенхинона [22, 393].

Если обработать аценафтенхинон (1 *моль*) триметилфосфитом (0,5 *моль*) при 25 °С, то получается аддукт, который при нагревании с метанолом образует лактон IV [1126]:

$$2\ \text{OC—CO (аценафтенхинон)} \xrightarrow{P(OCH_3)_3} \text{O=C}\ \text{C=C—C=O} + PO(OCH_3)_3$$

IV

При обработке тремя эквивалентами едкого натра лактон расщепляется с образованием нафталевого ангидрида и аценафтенона.

С аммиаком аценафтенхинон образует красный продукт, плавящийся выше 300 °С, которому Гребе и Гфеллер приписали строение V [22]. Шенберг и Недзати полагают, что они получили это же соединение восстановлением диоксима аценафтенхинона [164,

583], но приписывают ему строение VI. Шаррие и Гиги пропускали сухой аммиак в кипящий раствор аценафтенхинона в тетралине и выделили тот же продукт вместе с нафталимидом [28].

Это же соединение Шидт получил из аценафтенхинона и формамида нагреванием их в уксусной кислоте до 170 °C, но приписал ему строение VIa [1131]:

V VI VIa

Японские химики, изучившие эту реакцию, нашли, что получается смесь продуктов конденсации, содержащих кислород и азот [1222].

Действие аминов и амидов на аценафтенхинон впервые описали Ампола и Речи [373]. С гидразином аценафтенхинон дает *пери*-нафтоилгидразиметилен VII, который при окислении окисью ртути переходит в *пери*-нафтоилазометилен VIII [53, 372, 654]:

I VII VIII

С аминофенилгидразином аценафтенхинон дает соответствующий хиноксалин [1214].

Конденсацией аценафтенхинона с аминогуанидином получен 9-аминоаценафто [1,2-*e*] [1,2,4]-триазин [362]:

По данным исследований Эйстерта с сотр., при взаимодействии аценафтенхинона с диазоалканами $RCHN_2$ углеродный атом

диазоалкана внедряется между нафталиновым ядром и атомом углерода карбонила с образованием соединений типа [1133, 1221]:

Восстановление аценафтенхинона

Осторожным восстановлением аценафтенхинона водным раствором сернистой кислоты, или, лучше, иодистоводородной кислотой и фосфором при 120 °C, или гидросульфитом можно получить диаценафтилидендион IX—желто-оранжевый индигоидный краситель [9]:

IX

Если восстанавливать аценафтенхинон цинковой пылью в растворе уксусной кислоты, то образуются различные продукты восстановления, из которых можно выделить аценафтенон и аценафтилен [9].

По германскому патенту, при восстановлении аценафтенхинона в щелочной среде получается соединение строения X, при дальнейшем восстановлении в кислой среде дающее гликоль XI [377]:

X XI

Амальгамированным цинком в присутствии соляной кислоты аценафтенхинон был восстановлен до аценафтена [137]. Выход 35%. 2-Метоксиаценафтенхинон дал в этих же условиях 2-метоксиаценафтен (выход 25%). Восстановлением аценафтенхинона по Клеменсену амальгамой цинка и концентрированным раствором DCl в тяжелой воде был получен 9,9,10,10-тетрадейтероаценафтен (т. пл. 95 °C) [916]. Амальгама натрия в атмосфере азота восстанавливает аценафтенхинон в *цис*-аценафтиленгликоль [794].

Браун и Байер восстановили аценафтенхинон водородом под давлением в присутствии никеля [381]. Из полученной смеси продуктов восстановления они выделили аценафтенол и аценафтенон.

Авторы полагают, что восстановление протекает по следующей схеме:

HO—C=C—OH ← OC—CO

HC=C—OH ← HO—HC—CH—OH → HO—HC—CH—OH → H_2C—CH_2

H_2C—CO → H_2C—CH—OH → HC=CH → H_2C—CH_2

Скитта изучил восстановление аценафтенхинона водородом в присутствии платины в кислой и щелочной средах. В кислой среде получается смесь продуктов, из которых был выделен четырехатомный спирт состава $C_{24}H_{26}O_4$ с т. пл. 206 °С [396, 387]. В щелочной среде получается более богатый водородом четырехатомный спирт состава $C_{24}H_{36}O_4$ (т. пл. 207—208 °С), которому автор приписывает следующее строение:

HO OH
—C—C—
—C—C—
HO OH

По германскому патенту, аценафтенхинон в присутствии платины и едкого натра при 50 °С и давлении водорода 3 *ат* гидрируется в ароматическом ядре и дает соединение состава $C_{24}H_{32}O_4$, а в кислой среде—$C_{24}H_{30}O_4$ [259]. Амид натрия даже в кипящем толуоле не действует на аценафтенхинон, но при нагревании сухой смеси хинон разлагается [384].

При окислении аценафтенхинон дает нафталевый ангидрид.

При действии азида натрия на аценафтенхинон и некоторые его производные раскрывается пятичленное кольцо и образуется нафталевый ангидрид или его производное. У других хинонов в этих условиях происходит обмен карбонильной группы на аминогруппу [388].

Галоидирование аценафтенхинона

Прямое галоидирование аценафтенхинона изучено мало.

Майер и Шенфельдер бромировали аценафтенхинон в растворе нитробензола и получили нафталевый ангидрид. Следовательно, имела место только реакция окисления. При бромировании в растворе хлорбензола они получили неизменный хинон [193]. Но по Рулу и Томпсону, нагревание аценафтенхинона с бромом в течение 2 *ч* при 60—70 °С дает с выходом 80% 4-бромаценафтенхинон [246]. В присутствии железа эти авторы из тех же реагентов получили трибромаценафтенхинон, как они полагают, 3,4,6-изомер (т. пл. 253—256 °С) и тетрабромид (т. пл. 300—305 °С).

Хлор- и бромпроизводные аценафтенхинона были синтезированы осторожным окислением соответствующих галоидпроизводных аценафтена. 4-Хloraценафтенхинон (т. пл. 212—213 °С) и 4-бромаценафтенхинон (т. пл. 238 °С) были получены окислением соответствующих галоидаценафтенов с выходом 10—20% многими авторами [23, 46, 61, 237, 408, 1216]. Небольшой выход объясняется тем, что моногалоидпроизводные аценафтена окисляются значительно легче, чем аценафтен, и окисление легко доходит до галоиднафталевых кислот, которые получаются почти с количественным выходом. Таким же путем получен 4-иод- и 4,5-дииодаценафтенхинон, 4,5-хлориодаценафтенхинон и 4,5-бромиодаценафтенхинон [1187, 1192, 1284—5]. 4,5-Дигалоидпроизводные окисляются труднее моногалоидпроизводных, а бромпроизводные легче хлорпроизводных. 4,5-Дихлораценафтенхинон можно получить с выходом 50—60% прямым окислением 4,5-дихлораценафтена хромпиком в растворе уксусной кислоты [707]. 4,5-Дибромаценафтен в этих же условиях дает только 20% хинона [295].

При действии пятихлористого фосфора на аценафтенхинон один атом кислорода легко замещается на два атома хлора и образуется 9,9-дихлораценафтенон-10 с хорошим выходом [175].

9,9-Дихлораценафтенон-10 получается по следующей методике [175]. Нагревают 1 *моль* аценафтенхинона с 1*моль* пятихлористого фосфора в толуоле в течение 75 *мин*. Продукт осаждают из раствора петролейным эфиром и перекристаллизовывают из бензола. Т. пл. 146 °С. Выход 83%.

Если дихлораценафтенон нагревать с 1,5 *моль* пятихлористого фосфора 16 *ч* при 140—150 °С с периодической отгонкой хлорокиси фосфора, второй атом кислорода также замещается на два атома хлора и образуется 9,9,10,10-тетрахлораценафтен [1124].

По литературным данным [168, 296, 622], аценафтенхинон нитруется в растворе серной кислоты в пара-положении к карбонильным группам. Нитрованием аценафтенхинона I получены моно- и динитроаценафтенхиноны XII и XIII, которые при окислении дают нитронафталевые кислоты, идентичные кислотам, полу-

ченным прямым окислением 4-нитроаценафтена XIV и 4,5-динитроаценафтена XV [296]:

Описаны продукты нитрования и окисления 4,5-дихлор- и 4,5-дибромаценафтенхинона [319]. 4,5-Дихлораценафтенхинон XVI при нитровании дает 3-нитро-4,5-дихлораценафтенхинон XVII и 3,6-динитро-4,5-дихлораценафтенхинон XVIII. Нитрование идет легко до динитропроизводного и выход мононитропроизводного не превышает 35%, тогда как динитропродукт получается с выходом около 70%.

Еще легче нитруется дибромаценафтенхинон XIX, но выделить удается только динитропроизводное XX:

При окислении дихлординитроаценафтенхинона XVIII наряду с окислением пятичленного кольца идет одновременно омыление обоих атомов хлора и вместо ожидаемой дихлординитронафталевой кислоты получается диоксидинитронафталевая кислота XXI [319].

Продукты конденсации аценафтенхинона

Описано большое количество продуктов конденсации аценафтенхинона с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода. При действии бензилмеркаптана на аценафтенхинон получается 9,9-ди-(бензилтио)-аценафтенон XXII [368, 709]

$OC—C(SCH_2C_6H_5)_2$

XXII

С *o*-фенилендиамином аценафтенхинон дает 1,8-нафтохиноксалин XXIII, который является представителем очень интересного класса красителей [373], а с мочевиной—моно- и диуреиды (XXIV и XXV):

XXIII XXIV XXV

Аценафтенхинон реагирует с 2 *моль* этилмагнийбромида с образованием 9,10-диэтил-9,10-диоксиаценафтена [386, 579, 159]

$C_2H_5—C(OH)—C(OH)—C_2H_5$

В присутствии хлористого алюминия аценафтенхинон легко конденсируется с ароматическими углеводородами; при этом образуются диарилаценафтеноны XXVI. 9,9-Дифенилаценафтенон при кипячении со щелочью переходит в кислоту XXVII, которая при окислении превращается в дифенилнафталид XXVIII [373]:

$OC—C(Ar)_2$ $HOOC$ $CH(C_6H_5)_2$ OC—O—$C(C_6H_5)_2$

XXVI XXVII XXVIII

Таким путем получены продукты конденсации с бензолом, хлорбензолом, диметиланилином и резорцином [376]. Сиркар и Сен изучали взаимодействие аценафтенхинона с альдегидами в аммиачной среде [856]. Они нашли, что аценафтенхинон с *п*-хлор-, *п*-ацетамино-, *о*-нитро-, *п*-диметиламинобензальдегидом и резорцинальдегидом в аммиаке образует при низкой температуре только оксазолы, а при высокой температуре—имидазолы. С *о*-хлорбензальдегидом, *о*- и *м*-оксибензальдегидом в аммиаке при низкой температуре получается смесь оксазолов и имидазолов, при более высокой же температуре—только имидазолы. *п*-Нитро-, *п*-окси и *п*-метоксибензальдегид дают при этом только имидазолы как при низкой, так и при более высокой температуре.

По германскому патенту [786], из дибензилкетона и аценафтенхинона получен кетон строения

CO

C_6H_5—C C—C_6H_5

C—C

Получен также продукт конденсации аценафтенхинона с диметиланилином (XXIX) [354]. Изучены реакции дегидратации и восстановления подобных соединений [238, 218, 240, 390, 232]:

OHC C(OH)$(C_6H_4N(CH_3)_2)_2$ ⟵ OC—C$(C_6H_4N(CH_3)_2)_2$ ⟶ HO—HC—C$(C_6H_4N(CH_3)_2)_2$

XXIX

По германскому патенту [632], аценафтенхинон конденсируют с анилином при нагревании в автоклаве до 140—150 °C в присутствии минеральных кислот. Получается продукт с т. пл. 200—202 °C:

OC—C$(C_6H_5NH_2)_2$

Это соединение содержит две диазотирующиеся аминогруппы и служит, как указано в патенте, промежуточным продуктом в синтезе красителей и лечебных препаратов.

В. М. Родионов и А. М. Федорова нашли, что продукт конденсации аценафтенхинона с диметиланилином можно получить с выходом 85,3% простым кипячением этих реагентов [390]. Они уста-

новили также, что аценафтенхинон реагирует с малоновой кислотой и спиртовым раствором аммиака с образованием аминокислоты XXX и аценафтенхинонилиденакриловой кислоты XXXI:

OC—C(NH_2)(CH_2—COOH) XXX

OC—C=CH—COOH XXXI

Матей и Богдан позже нашли, что конденсация идет почти количественно, если реакцию вести в уксусной кислоте в присутствии серной кислоты. Обширные исследования продуктов конденсации аценафтенхинона с фенолами, гидрохиноном, пирокатехином [218, 227, 354], нафтолами [232, 238, 239], аминофенолами [1128, 1129], нитрофенолами, тимолом [1127] показали, что в зависимости от количества H_2SO_4 образуются продукты типа XXXII (с 6 *моль* H_2SO_4) и XXXIII (с 1 *моль* H_2SO_4 [218, 238]:

OC—C(ArX)(ArX) XXXII

HO(XAr)C—C(ArX)OH XXXIII

Если соединение типа XXXIII дополнительно обработать серной кислотой, то в результате пинаколиновой перегруппировки образуется соединение типа XXXII. Некоторые из этих соединений обладают свойствами красителей и индикаторов, другие образуют комплексы с солями металлов и могут применяться в аналитике; некоторые дают свободные радикалы.

По германскому патенту продукт конденсации аценафтенхинона и 3-окситионафтена XXXIV при обработке 10%-ной спиртовой щелочью образует альдегид XXXV, который кристаллизуется из разбавленного спирта в почти бесцветных листочках [379]:

OC—C=C(CO, S) XXXIV ⟶ OC—CH—CHO XXXV + COOH, SH

Максим действием алкилмагнийбромида на аценафтенхинон получил 9,10-диалкилаценафтиленгликоль. Дегидратацией этих соединений он синтезировал новый класс окрашенных углеводородов — 9,10-диалкилиденаценафтены [78, 111, 386] (см. стр. 102).

С фениллитием аценафтенхинон дает нафталевый ангидрид и фенильные производные нафталида [1193].

Действием азотистоводородной кислоты на аценафтенхинон были получены нафталевый ангидрид, нафталимид и моноамид нафталевой кислоты [388, 389].

Г. Я. Ванаг с сотр. изучали конденсацию аценафтенхинона и динитроаценафтенхинона с 1,3-индандионом XXXVIII и его производными. Они нашли, что аценафтенхинон реагирует с двумя молекулами индандиона. Образующийся продукт конденсации XXXIX при обработке уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты отщепляет 1 *моль* воды и дает соединение XL [883, 901, 1083, 1132, 1220]:

Если реакцию вести в присутствии ацетата аммония, соединение XL переходит в XLa [1083].

Описан также продукт конденсации (XLII) аценафтенхинона с триаминопиридотиазолом XLI [1215]:

I + XLI ⟶ XLII

Конденсацией аценафтенхинона с циклопентадеканоном в присутствии едкого кали получен карбинол XLIII, который в более жестких условиях дегидратируется в кетон XLIV с эндокарбонильной группой [710]:

XLIII ⟶ XLIV

Производные аценафтенхинона и аценафтенона (тиосемикарбазиды и тиадиазолы) были исследованы на их противотуберкулезное действие. Они оказались неактивными [852, 948, 949].

Нагреванием аценафтенхинона с 30%-ным раствором KOH при 140—150 °С получается нафтальальдегидная кислота XLV с выходом, близким к количественному [22, 390, 460, 1014]:

⟶ XLV ⇄ XLVa

Ниже приведена методика получения нафтальальдегидной кислоты [22, 460]. Нагревают 10 *г* аценафтенхинона с 60 *мл* 30%-ного раствора едкого кали в течение 30 *мин* при 140 °С. Сначала хинон переходит в раствор, затем выпадает плотный осадок соли нафтальальдегидной кислоты. После охлаждения продукт реакции растворяют в 150 *мл* воды, фильтруют и фильтрат подкисляют соляной кислотой. Выход почти количественный. Очень важно работать с чистым аценафтенхиноном. Нафтальальдегидную кислоту

можно перекристаллизовывать из толуола. Вполне чистая кислота плавится при 171—172 °С без разложения (в литературе—при 167—168 °С с разл.).

4-Бромаценафтенхинон при обработке 30%-ным раствором едкого кали дает 4(5)-оксинафтальальдегидную кислоту XLVI, так как одновременно идет и замена брома на гидроксил [23].

Из 4-нитроаценафтенхинона с 30%-ной щелочью была получена 4(5)-нитронафтальальдегидная кислота XLVII [168], растворимая на холоду в щелочах и карбонатах. С уксусным ангидридом она образует ацетилпроизводное XLVIII с т. пл. 140 °С.

OHC COOH — OH (XLVI); OHC COOH — NO_2 (XLVII); OC—O—$CHOCOCH_3$ — NO_2 (XLVIII); OC—O—$CH—C_6H_4N(CH_3)_2$ (XLIX)

XLVI XLVII XLVIII XLIX

Равновесие двух возможных форм нафтальальдегидной кислоты (XLV и XLVa), по-видимому, смещено в сторону XLVa. Об этом свидетельствует легкость образования ацетильного производного, а также данные исследований В. М. Родионова и А. М. Федоровой [390]. Эти авторы безуспешно пытались получить из нафтальальдегидной кислоты β-аминокислоту действием малоновой кислоты и спиртового раствора аммиака, что является подтверждением наличия формы XLVa. О том же свидетельствует и образование продукта конденсации с диметиланилином XLIX.

Получены продукты конденсации альдегидокислоты с метилкетонами в щелочной среде (формула L) [424, 425, 42]. После подкисления они превращаются в кетолактоны LI:

HOOC CHO (XLV) + CH_3—CO—R $\xrightarrow{KOH}$ KOOC CH=CH—CO—R (L) $\xrightarrow{HCl}$

$\longrightarrow$ OC—O—CH—CH_2—CO—R (LI)

Описаны продукты конденсации нафтальальдегидной кислоты с метил-*м*-толилкетоном (LII), пинаколином (LIII) и аценафтеноном (LIV), а также продукты взаимодействия последних с аммиаком [374]:

LII LIII LIV

Нафталид

Нафталид LV впервые был получен Эррера и Ажоном [567] нагреванием нафталидкарбоновой кислоты выше ее температуры плавления (до 270 °С):

LV

Такой способ получения нафталида практического значения не имеет ввиду малой доступности нафталидкарбоновой кислоты. Доступным исходным продуктом для его синтеза может служить нафтальальдегидная кислота XLV, которая легко получается из аценафтенхинона. Однако, по реакции Канниццаро, в обычных условиях половина взятой в реакцию нафтальальдегидной кислоты превращается в нафталевую кислоту LVI:

$$2\ \text{XLV} \xrightarrow{KOH} \text{LV} + \text{LVI}$$

Давидсон и Богерт нашли, что при проведении реакции Канниццаро можно одну молекулу альдегида, идущего на образование кислоты, заменить легко окисляющимся формальдегидом, увеличив этим самым возможный теоретический выход соответствующего спирта вдвое [711]. Далее было показано, что с раст-

воримыми в щелочах альдегидкарбоновыми кислотами реакция идет и в водных растворах [712].

На основе этих исследований М. М. Дашевский, А. П. Каришин и Д. М. Кустол разработали метод получения нафталида из нафтальальдегидной кислоты в водной среде с выходом 95%, считая, что 1 *моль* альдегидокислоты XLV дает 1 *моль* нафталида LV [460]; см. также [1014].

Для полного превращения нафтальальдегидной кислоты в нафталид необходимо брать довольно большой избыток формальдегида и едкого кали. При этом условии превращение идет достаточно полно уже в течение 15—30 *мин*.

Ниже приведена методика получения нафталида [460, 1014]. К 5 *г* нафтальальдегидной кислоты приливают 28 *мл* 16%-ного раствора формальдегида, затем в два приема приливают 36 *мл* 50%-ного раствора едкого кали. Сперва приливают 5—6 *мл* раствора щелочи для растворения нафтальальдегидной кислоты, после чего при помешивании добавляют остаток щелочи. Образовавшуюся кашицу помещают в термостат на 25—30 *мин* при 55 °С. К продукту реакции затем добавляют воду до растворения осадка и осаждают нафталид соляной кислотой. Полученный таким путем сырой нафталид в количестве 4,37 *г* почти химически чист и плавится при 154 °С (вполне чистый плавится при 155 °С). Выход 95%.

В 1 *л* кипящего бензола растворяется 500 *г* нафталида и только 5 *г* нафтальальдегидной кислоты. При комнатной температуре 1 *л* бензола растворяет 0,5 *г* нафтальальдегидной кислоты.

Нафталид вместе с тетрагидронафталидом получен восстановлением нафталевого ангидрида водородом в присутствии хромита меди [288]. Описаны некоторые производные нафталида. 9,9-Дифенилнафталид LVII получен действием фениллития на нафталевый ангидрид [42]. Гейссман и Моррис действием магнийбромалкила на дифенилнафталид LVII получили ряд гемикеталей типа соединения LVIII [51]:

$(C_6H_5)_2C$–O–CO (LVII) $\xrightarrow{RMgBr}$ $(C_6H_5)_2C$–O–C(OH)(R) (LVIII)

Нафталевый ангидрид с метиллитием дает диметилнафталид [1267].

Бензальнафталид LIX и некоторые его производные получены нагреванием в течение 1 *ч* нафталевого ангидрида с фенилук-

сусной кислотой и ацетатом натрия при 240—250 °C. Одновременно образуется и фенил-*пери*-нафтиндандион LX [1265, 1266]:

При нагревании бензальнафталида LIX с метилатом натрия он переходит в LX.

В. Л. Плакидин и В. В. Резниченко изучили нитрование нафтальальдегидной кислоты, нафталида и метоксинафталида [1268]. Они нашли, что нитрование в уксусной кислоте не идет, но хорошо идет в серной кислоте, а при избытке азотной кислоты образуются и динитропроизводные.

Нафталевый ангидрид

Нафталевый ангидрид I может представлять интерес как в синтезе прочных красителей, так и в производстве пластмасс.

[structure I: naphthalic anhydride — O bridging OC and CO on peri positions of naphthalene]

I

Методы получения нафталевой кислоты и нафталевого ангидрида

Нафталевая кислота II была получена впервые Бером и Ван-Дорпом и названа так по аналогии с фталевой кислотой [1, 18]. Они окисляли аценафтен двухромовокислым калием в присутствии серной кислоты. Выход составлял 15—20% от взятого в реакцию аценафтена. Эти авторы обратили внимание на то, что аценафтен при окислении дает дикарбоновую кислоту и, следовательно, не является аналогом стирола, как считали Бертло и Барди [16]. Однако Бер и Ван-Дорп необоснованно приняли это соединение за 2,3-нафталиндикарбоновую кислоту.

Бамбергер и Филип синтезировали нафталевую кислоту II из нафтостирила следующим путем:

HN — CO (нафтостирил) ⟶ ClN_2 COOH ⟶ N≡C COOH ⟶ HOOC COOH (II)

Кислота II оказалась идентичной кислоте, полученной окислением аценафтена. Это было первым доказательством строения аценафтена как *пери*-производного нафталина [448].

Действием двуокиси углерода на 1,8-дилитийнафталин (из 1,8-дибромнафталина) получен нафталевый ангидрид с выходом 85% [1229]. Если литий заменить на натрий, то образуется смесь нафталиндикарбоновой и дигидронафталиндикарбоновой кислот [459].

В работах Ансельма [10, 187] и Гребе с сотр. [429, 9, 158] показано, что при окислении аценафтена двухромовокислым натрием в растворе уксусной кислоты нафталевая кислота получается с выходом, близким к количественному.

Ниже приведена методика окисления аценафтена до нафталевого ангидрида по Гребе и Гфеллеру [9]. В 300 *мл* ледяной уксусной кислоты растворяют при нагревании 25 *г* аценафтена, охлаждают раствор до 80 °С и медленно, при помешивании, добавляют 170—175 *г* грубоизмельченного двухромовокислого натрия, не повышая температуру выше 85 °С. После добавления $Na_2Cr_2O_7$ реакционную массу нагревают 1 *ч* с обратным холодильником на водяной бане и далее 2 *ч* на масляной бане. Продукт реакции выливают в воду, отсасывают выпавший осадок и отмывают его водой от хромовых солей. Отмытый осадок растворяют в 400 *мл* 5%-ного раствора едкого натра. Нафталевую кислоту осаждают из раствора минеральной кислотой. Выход ангидрида 28—29 *г*.

При работе с меньшими количествами аценафтена (5—10 *г*) выход нафталевого ангидрида выше и баланс лучше. (О легкости перехода нафталевой кислоты в ангидрид см. стр. 147).

В качестве препаративного метода получения нафталевого ангидрида пригоден метод Вольфа [1062], модифицированный М. М. Дашевским с сотр. В колбу загружают 15,4 *г* аценафтена и 75 *мл* пиридина и смесь нагревают на водяной бане до 60 °С. При этой температуре и хорошем размешивании прибавляют равными частями в течение 30 *мин* 70 *г* перманганата. Одновременно в течение этого же времени прикапывают 100 *мл* 10%-ного раствора едкого натра. После добавления перманганата и щелочи перемешивание продолжают еще 20 *мин* при 60—65 °С, добавляют 100—150 *мл* воды и отгоняют водный пиридин (150 *мл*). Отфильтровывают водный раствор натриевой соли нафталевой кислоты от перекиси марганца. Раствор подкисляют соляной кислотой, отсасывают выпавшую нафталевую кислоту и сушат при 110 °С. Получается 17,1—17,4 *г* (86,3—88%) нафталевого ангидрида с т. пл. 274—275 °С.

Аценафтен окисляли кислородом в растворе дихлорбензола в присутствии нитрата марганца. Реакция велась под давлением при 310 °С. Выход нафталевой кислоты 24% [120].

По патенту США, аценафтен и алкилаценафтены можно окислить воздухом в жидкой фазе под давлением в растворе уксусной кислоты в присутствии различных катализаторов. Выход нафталевого ангидрида с т. пл. 272—274 °С достигает 72,4% [1224].

А. И. Комлева с сотр. изучили жидкофазное окисление аценафтена кислородом воздуха в растворе диметиланилина и уксусной

кислоты с электрохимической регенерацией катализатора [1225]. В качестве катализатора был использован ацетат марганца с добавкой ацетата калия. Содержание нафталевого ангидрида в продукте окисления 73%. Однако при этом потеря органической массы составляет 80%.

Попытки окислить аценафтен в водной среде хромовым ангидридом, марганцевокислым калием, азотной кислотой или перекисью водорода дали неудовлетворительные результаты [101, 57, 220]. По исследованиям Слека и Уотерса [428], хромовый ангидрид окисляет аценафтен даже при комнатной температуре. Удовлетворительный результат, однако, получается только в ледяной уксусной кислоте и с большим избытком хромпика. По патенту США, аценафтен гладко окисляется до нафталевой кислоты водным раствором хромпика под давлением [717, 1149]. Развитием этого патента является метод, описанный японскими химиками, которые окислили аценафтен 24%-ным водным раствором хромата натрия. Процесс ведется под давлением 12—15 *ат* при 200—210 °C в течение 15 *ч*. Выход нафталевого ангидрида 87,7% [902]. А. П. Каришин и Т. П. Федоренко окисляли аценафтен раствором бихромата натрия в 2,5%-ной серной кислоте в присутствии хлор- или бромбензола [962]. Выход нафталевого ангидрида 72—74%.

Для установления лучшего препаративного метода получения нафталевой кислоты японские химики провели сравнительное исследование методов окисления аценафтена азотной кислотой, марганцевокислым калием, перекисью натрия, перекисью водорода, перекисью марганца и бихроматом натрия в различных условиях [1223]. Лучшие результаты были получены с азотной кислотой (выход 83%) и с хромпиком (выход 77,7%).

Имеется большое число патентов и оригинальных работ по парофазному окислению аценафтена над различными катализаторами. В качестве катализаторов в патентах перечислены почти все элементы периодической системы. Температурные пределы 300—800 °C [1149, 311, 1226, 1259, 1260]. Для получения нафталевой кислоты некоторые патенты предлагают сначала окислить аценафтен до аценафтилена, а затем уже последний над другим катализатором и в других условиях окислить до нафталевой кислоты. По патенту США, нафталевый ангидрид можно синтезировать из α-нафтойной кислоты действием окиси углерода при 325 °C и давлении около 100 *ат* [909].

Г. П. Петренко и М. М. Дашевский изучили парофазное окисление аценафтена на ряде катализаторов и исследовали влияние различных факторов на выход нафталевого ангидрида [1026]. Окисление проводилось на пятиокиси ванадия без носителя, на пятиокиси ванадия, нанесенной на пемзу, на ванадате железа с сульфатом калия и на катализаторе из пятиокиси ванадия, окисей железа и марганца и сульфата калия, отложенных на пемзе.

Из исследованных катализаторов лучшие результаты были получены на ванадате железа, активированном сульфатом калия, и на катализаторе из пятиокиси ванадия, окиси железа, окиси марганца и сульфата калия. В оптимальных условиях (аценафтен: воздух=1 : 80—100, время контактирования 2,5—3 *сек*, температура 375 °С) нафталевый ангидрид (т. пл. 269—272 °С) получается с выходом 80—85%. Эти результаты совпадают с данными бельгийского патента [1226]. Однако в последнем предлагается вести окисление при 450—550 °С.

В табл. 23 приведены описанные методы получения нафталевой кислоты.

ТАБЛИЦА 23

Методы получения нафталевой кислоты окислением аценафтена

Метод окисления	Литература
Хромпиком в серной кислоте	*1, 18*
То же	*187*
»	*962*
Хромпиком в уксусной кислоте	*9*
Перманганатом калия	*220*
Хромовым ангидридом	*428*
Воздухом в жидкой фазе	*135*
Кислородом под давлением в жидкой фазе	*120*
Водным хромпиком под давлением	*717*
То же	*902*
Парофазное над V_2O_5, Fe_2O_3, K_2SO_4	*764, 1026*
То же, над V_2O_5, Mn_2O_3, SnO	*895*
То же, над V_2O_5, K_2SO_4	*311*
То же, над V_2O_5	*1012*
Парофазное над окислами V и VI групп	*103*
То же, над окислами ванадия	*153, 939*
То же, над окислами ванадия на кизельгуре	*60*
То же, над ванадатом свинца	*72*
Парофазное над различными окислами	*124*
То же	*992*
»	*434*
Парофазное над окислами V, Ag, Mn, Al	*807*
То же, над ванадатом серебра	*134*
То же, над окислами Zn, Cd, Pd, Bi и др.	*792*
Жидкофазное над окислами Co	*763, 1326*
Парофазное над окислами Al, Fe, Ni, Co	*817*
То же, над окислами V, Mo	*443*
То же, над MnO	*58*
Из нафтойной кислоты и окиси углерода под давлением	*909*

Японские исследователи изучили парофазное окисление аценафтена примерно с тем же катализатором, что в работе [1026], но с большим количеством воздуха и получили нафталевый ангидрид с выходом 82% [311]. М. В. Гофтман и А. Н. Голуб нашли, что при окислении аценафтена над плавленой пятиокисью ванадия нафталевый ангидрид получается с выходом 16,8% [1012].

Для очистки возгоняющихся кислот, в том числе и нафталевой, по патенту США, пары ангидрида пропускают при 200—320 °С над катализаторами из боксита, кизельгура и др. [107]. По другому

патенту США, нафталевую кислоту для очистки переводят в щелочную или щелочноземельную соль и нагревают ее с гипохлоритом натрия до 80 °C [126].

При окислении аценафтена III в зависимости от окисляющего агента, растворителя, температуры и других факторов могут быть получены соединения, приведенные ниже, а также некоторые другие.

Продукты окисления аценафтена

H_2C-CH_2 III аценафтен

$HC{=}CH$ IV аценафтилен

$H_2C-CHOH$ V аценафтенол-9

H_2C-CO VI аценафтенон

$HO-HC-CH-OH$ VII аценафтиленгликоль

$OC-CO$ VIII аценафтенхинон

OHC $COOH$ IX нафтальальдегидная кислота

$OC-C{=}C-CO$ X диаценафтилидендион

$HOOC$ $COOH$ II нафталевая кислота

$COOH$ XI α-нафтойная кислота

$COOH$, $CO-COOH$, $COOH$ XII фенилглиоксилдикарбоновая кислота

$COOH$, $COOH$, $COOH$ XIII гемимеллитовая кислота

$COOH$, $COOH$ XIV фталевая кислота

$CH-COOH$ ‖ $CH-COOH$ XV малеиновая кислота

Свойства нафталевой кислоты

Нафталевая кислота образует бесцветные кристаллы. Она плохо растворима в воде, спирте и большинстве других органических растворителей. При нагревании хорошо растворяется в концентрированной азотной кислоте, из которой при разбавлении раствора выпадает без изменения. Кристаллизуется также из нитробензола. Ангидрид, т. пл. 274—275 °C. Имид, т. пл. 300 °C. В 600 *мл* 89%-ной азотной кислоты растворяется 100 *г* нафталевого ангидрида.

В литературе существует неправильное представление, что нафталевая кислота может превращаться в ангидрид только при повышенной температуре [5, 157, 187, 427, 1149]:

HOOC COOH $\xrightarrow{-H_2O}$ OC(O)CO

Нафталевую кислоту можно получить свободной от влаги и ангидрида при условии, если ее сушить при температуре, не превышающей 15—17 °C [81]. При температуре около 30 °C (быстрее — при 70 °C) она начинает переходить в ангидрид, а при 100 °C полностью превращается в ангидрид. Следует добавить, что при 150—180 °C нафталевый ангидрид начинает заметно возгоняться и сушить его при высокой температуре, как это предлагают некоторые авторы, явно нецелесообразно. Изучена скорость перехода в ангидриды моно- и динитронафталевых и моно- и дихлорнафталевых кислот. Все они полностью переходят в ангидрид уже при температуре около 100 °C; замещенные нафталевые кислоты ангидридизуются быстрее, чем нафталевая, дизамещенные—быстрее, чем моно-, а хлорзамещенные—быстрее, чем нитрозамещенные [81].

Количественное определение нафталевого ангидрида

Для текущего ориентировочного контроля при парофазном окислении аценафтена очень хорошим показателем является температура плавления, а также внешний вид продукта. Наличие окрашенного продукта (аценафтилен) говорит о неполноте окисления. Бесцветный продукт реакции с низкой температурой плавления свидетельствует о том, что окисление прошло слишком глубоко. В случае, если продукт окисления не полностью растворяется в едком натре, навеску растворяют в определенном избытке титрованной щелочи, отфильтровывают от нерастворившегося остатка и оттитровывают избыточную щелочь.

Ниже приводится методика определения нафталевого ангидрида. Навеску нафталевого ангидрида (1,2—1,3 *г*) растворяют при нагревании в 50 *мл* 0,5 н. раствора едкого натра. Растворение ведут при нагревании в колбе с обратным холодильником, снабженным трубкой с натронной известью. Параллельно ставится глухой опыт. После растворения нафталевого ангидрида раствор охлаждают, разбавляют водой до 200—250 *мл* и оттитровывают избыток щелочи 0,5 н. раствором кислоты в присутствии 10 капель 1%-ного раствора фенолфталеина. Воспроизводимость хорошая. Ошибка определения менее 1%.

Производные нафталевой кислоты

Бер и Ван-Дорп [1] получили ряд солей нафталевой кислоты. Из раствора калиевой соли (1 : 200) нафталевая кислота сразу осаждается ионами Pb^{2+}, Ag^{+}, Hg^{+}, Cu^{2+}. С ионами Cd^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{3+}, Co^{2+} и Ni^{2+} осадок образуется через 24 *ч* при обыкновенной температуре или сразу при нагревании. Ионы Al^{3+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} на холоду не осаждают нафталевую кислоту, но при нагревании выпадает кристаллический осадок. При нагревании с хлористым аммонием выпадает в осадок смесь ангидрида с амидом [81].

Диметиловый эфир нафталевой кислоты был получен [1] из серебряной соли нафталевой кислоты и иодистого метила. Т. пл. 102—103 °С. По исследованиям Гребе, нафталевую кислоту нельзя прямо этерифицировать спиртами, а калиевая соль с иодистым метилом также не дает эфира [429]. Действием диметилсульфата на натриевую соль нафталевой кислоты. Гребе получил этот эфир с малым выходом. Однако, по данным Л. И. Денисовой с сотр., выход эфира по этому методу достигает 75% [1306].

Диэтиловый эфир получен нагреванием диметилового эфира нафталевой кислоты с этиловым спиртом в присутствии небольшого количества этилата натрия [323]. Вислиценус и Поннфорф синтезировали этот эфир с почти количественным выходом многочасовым нагреванием серебряной соли нафталевой кислоты с иодистым этилом при 100 °С; кристаллизуется из спирта в листочках. Т. пл. 59—60 °С, т. кип. 238—239 °С при 19 *мм рт. ст.* [451]. Ди-*н*-бутиловый эфир, т. пл. 52—53 °С [182].

Нафталилхлорид (хлорангидрид нафталевой кислоты) получен из нафталевого ангидрида и пятихлористого фосфора.

Ниже приведена методика получения нафталилхлорида [181]. Нагревают с обратным холодильником 100 *г* хорошо высушенного и перекристаллизованного из 70%-ной азотной кислоты нафталевого ангидрида со 150 *мл* пятихлористого фосфора и 150 *мл* хлорокиси фосфора в течение 40—60 *ч*. Продукт реакции фильтруют и из фильтрата отгоняют под уменьшенным давлением 200 *мл* хлорокиси фосфора. К охлажденному остатку добавляют 150 *мл* сероуглерода. Получаются бесцветные (светло-желтые) призмы. Т. пл. 84—86 °С. Выход 68%. Очень нестоек, сильно дымит на воздухе.

Е. С. Хотинский и Р. М. Мацкевич нашли, что для получения нафталилхлорида на 1 *моль* нафталевой кислоты необходимо не менее 2 *моль* пятихлористого фосфора [559].

Конденсацией нафталилхлорида с различными ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия получены ароилнафтойные кислоты XVI и диарилнафталиды XVII [181]. Образование этих соединений означает, что нафталилхлорид

может реагировать и в симметричной XVIII и в несимметричной XIX формах:

XVI, XVII, XVIII, XIX

Однако Девис и Лупер не смогли установить таутомерию для нафталилхлорида [63].

С 2 *моль* натриймалонового эфира нафталилхлорид дает нафталилиденмалоновый эфир XX вместо ожидаемого дималонового эфира [609]:

XX

При пропускании сероводорода в кипящий раствор нафталилхлорида XVIII образуется нафталилсульфид XXI (т. пл. 205—206 °C) [85]:

$$\text{XVIII} \xrightarrow{H_2S} \text{XXI}$$

С ацетоуксусным эфиром нафталилхлорид образует этиловый эфир *пери*-нафтиндандионкарбоновой кислоты XXII, который с разбавленной щелочью дает *пери*-нафтиндандион XXIII [908]:

$$\text{XXII} \longrightarrow \text{XXIII}$$

Действие металлоорганических соединений на нафталевую кислоту было изучено Виттигом с сотр. [42, 43]. При действии магнийбромфенила на нафталевый ангидрид образуется 9,10-дифе-

нилаценафтиленгликоль XXIV с т. пл. 155—156 °С, идентичный с гликолем, полученным Бешке [300, 301] действием магнийбромфенила на аценафтенхинон XIII:

I → XXIV ← VIII

XXV

При действии фенилмагнийбромида на 1,8-дибензоилнафталин получается не 1,8-бис-дифенилоксиметилнафталин, а 9,10-дифенилаценафтиленгликоль с т. пл. 171—173 °С, являющийся геометрическим изомером соединения XXIV. Это видно из того, что оба изомера в результате пинаколиновой перегруппировки дают один и тот же кетон XXV.

Если раствор гликолей XXIV в хлороформе на холоду насытить хлористым водородом, то оба пинакона переходят в 9,10-дифенилаценафтилендихлорид XXVI, который при действии медного порошка отдает оба атома хлора и переходит в оранжево-красные иголки 9,10-дифенилаценафтилена XXVII [42]:

XXVI → XXVII

Иначе реагирует с нафталевым ангидридом фениллитий. В отличие от действия фенилмагнийбромида, здесь получается дифенилнафталид. Последний может присоединить еще одну молекулу фениллития с образованием соединения, приведенного ниже:

Это же соединение получается при действии избытка фениллития на диметиловый эфир нафталевой кислоты и на 1,8-дибензоилнафталин [42]. Различное действие магний- и литийпроизводных авторы объясняют тем, что фениллитий более поляреn [42].

Декарбоксилирование и гидрирование нафталевой кислоты

По патенту США, при пропускании смеси паров нафталевой кислоты с водородом или водяным паром над окисью цинка, алюминийванадатом и др. получается α-нафтойная кислота [136]. По другому патенту, нафталевый ангидрид при температуре выше 200 °C с газами—восстановителями дает α-нафтальдегид [94].

Литийалюминийгидридом нафталевый ангидрид восстанавливается до 1,8-диметилнафталина [1230].

Дзевонский и Каль получили нафтойную кислоту из нафталевой кислоты с выходом 92% нагреванием кислоты с влажной окисью ртути под давлением [139]. Над окисью кадмия при температуре выше 350 °C нафталевая кислота отщепляет обе карбоксильные группы [145].

Если нагревать калиевую соль нафталевой кислоты в автоклаве в атмосфере углекислого газа при 430 °C, происходит перемещение карбоксильных групп и образуется 2,6-нафталиндикарбоновая кислота с выходом 69% [905, 965, 1228]. В качестве катализатора этой реакции предлагается использовать фтористый кадмий. В присутствии иодистого кадмия (5%) и давлении углекислого газа 50 *ат* выход повышается до 79,5% [1228]. Эту реакцию очень обстоятельно изучили Ю. М. Толстов, Н. Д. Русьянова и П. И. Шамшурин [1329].

По патентным данным, при нагревании солей нафталевой кислоты в атмосфере H_2, CO, CH_3OH идет отщепление карбоксильной группы с образованием солей нафтойной кислоты [788, 802], а при нагревании с селеном и холестерином нафталевый ангидрид переходит в α-метилнафталин [800].

Нафталевая кислота легко меркурируется уксуснокислой ртутью [283]. Образуется ангидрид 8-оксимеркури-1-нафтойной кислоты XXVIII, который при нагревании с соляной кислотой превращается в нафтойную кислоту XXIX:

$$\text{XXVIII (Hg–O–CO, 1,8-нафталин)} \xrightarrow{HCl} \text{XXIX (1-COOH-нафталин)}$$

С цинковой пылью в щелочной среде нафталевая кислота дает дезоксинафталевый ангидрид [444]

а амальгамой натрия восстанавливается до дигидронафталевой кислоты [10].

Гидрированием натриевой соли нафталевой кислоты при 200 °С получают тетрагидронафталевую кислоту с т. пл. 184—187 °С [790].

Нафтальсульфокислоты

Нафталевый ангидрид (и кислота) растворяется в концентрированной серной кислоте и дает флуоресцирующий раствор [420, 423, 534], из которого он при разбавлении водой выделяется без изменения. По Ансельму и Цукмейеру и др., серная кислота не действует на нафталевый ангидрид даже при высокой температуре. Он сульфируется только олеумом с содержанием не менее 25% SO_3 [187, 404]. Однако П. П. Карпухин и К. И. Ратникова нашли, что сульфирование можно вести олеумом, содержащим только 5,5% SO_3, вводя его в таком количестве, чтобы к концу сульфирования остался моногидрат [435]. Сульфогруппа вступает в положение 3 (или 6). При более высокой температуре и избытке олеума получена дисульфокислота [105, 404], строение которой как 3,6-нафтальдисульфокислоты XXX позже установлено Дзевонским с сотр. [200]. Действием пятихлористого фосфора они перевели эту кислоту в 3,6-дихлорнафталевую кислоту XXXI, которая при нагревании с окисью ртути дала уже известный 2,7-дихлорнафталин XXXII:

XXX → XXXI → XXXII

Ниже приводится методика синтеза 3,6-дихлорнафталевого ангидрида [200]. Натриевую соль 3,6-нафтальдисульфокислоты (10 *г*) нагревают 3 *ч* с пятихлористым фосфором (50 *г*) при 300 °С. Продукт реакции отмывают водой и кристаллизуют из бензола или уксусной кислоты. Т. пл. 253 °С.

Щелочным плавлением нафтальсульфокислот или галоидзамещенных нафталевых кислот получены все три изомерные оксинафталевые кислоты [187, 104, 176, 177].

При нагревании 3-оксинафталевого ангидрида с окисью меди в нитробензоле получается диангидрид 4,5,4′,5′-тетракарбоновой кислоты динафтиленоксида [441]

Нитронафталевые кислоты

Нафталевая кислота нитруется в растворе концентрированной серной кислоты азотнокислым натрием [23] или дымящей азотной кислотой в положения 3 и 6 [558, 187]. Образуются моно- и динитронафталевые кислоты.

Описаны все три изомерные нитронафталевые кислоты:

HOOC COOH, NO_2 — XXXIII

HOOC COOH, NO_2 — XXXIV

HOOC COOH, NO_2 — XXXV

Две из них—2- и 4-изомеры XXXIV и XXXIII получены окислением соответствующих изомеров [65, 957] нитроаценафтена, а 3-изомер XXXV — нитрованием нафталевого ангидрида. Из них практическое применение нашел пока только 4-изомер в синтезе некоторых красителей. Гребе, Майер и Кауфман и др. [23, 168] получили его окислением 4-нитроаценафтена хромпиком в растворе уксусной кислоты. Описан также метод окисления 4-нитроаценафтена хромпиком в солянокислой среде с выходом 80—85% [1102]. Нитрование до 3-нитронафталевого ангидрида идет легко с почти количественным выходом. Нитрование до 3,6-динитронафталевой кислоты протекает неполно и сопровождается значительным осмолением. 4,5-Динитронафталевая кислота была получена окислением 4,5-динитроаценафтена [61, 247, 622] и 4,5-динитроаценафтенхинона [168, 296, 622].

Галоидпроизводные нафталевой кислоты и нафталевого ангидрида

Нафталевая кислота галоидируется с трудом. Франческони и Баргеллини галоидировали нафталевую кислоту в растворе дымящей серной кислоты соответствующими галоидами при 200 °С. Они выделили три- и тетрахлорнафталевую и бромнафталевую, а также моно- и трииодонафталевую кислоты [558]. Рул и Томпсон изучили бромирование нафталевого ангидрида. Они нашли, что при бромировании в условиях Франческони и Баргеллини или в растворе азотной кислоты получается 3-бромнафталевый ангидрид, а при более длительном нагревании с избытком брома—трибромнафталевый ангидрид [247]. Эти авторы считают, что нафталевая кислота в щелочном растворе бромируется и дает пара-производные, тогда как в кислой среде замещение идет в мета-положения.

Действием брома на серебряную соль нафталевой кислоты получено 38,9% 1,8-дибромнафталина, 17,2% 4-бромнафталевой кислоты и 36,6% нафталевой кислоты [737].

М. М. Дашевский изучил бромирование нафталевого ангидрида в щелочной среде по Рулу и Томпсону. Реакция сопровождается образованием нескольких изомеров, в том числе и *пара*-изомера.

По патенту ФРГ, дихлор- и дибромнафталевые кислоты получают из 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты действием галоида на водный раствор ее натриевой соли [1323].

Гексахлорнафталевый ангидрид был получен длительным хлорированием нафталевого ангидрида хлором в присутствии большого количества пятихлористой сурьмы [32].

Гексабромнафталевый ангидрид получен нагреванием нафталевого ангидрида в 65%-ном олеуме с бромом до 180—200 °С [741]. Гексабромнафталевый ангидрид дает сильно окрашенные комплексы (1 : 1) с большим числом углеводородов. Динитро- и галоиднитронафталевые ангидриды также легко образуют комплексы (1 : 1) с ароматическими углеводородами [1233—5,1312].

Галоидзамещенные нафталевые кислоты получены также окислением соответствующих галоидпроизводных аценафтена. 4-Бромнафталевую кислоту получил еще Блюменталь [44] окислением 4-бромаценафтена. Дзевонский с сотр. окислили 4-хлораценафтен до 4-хлорнафталевой кислоты [61]. Они синтезировали также остальные возможные изомеры (2- и 3-) монохлор- и монобромнафталевых кислот действием пятихлористого (соответственно пятибромистого) фосфора на нафтальсульфокислоты [67].

При щелочном плавлении 4-галоидзамещенные нафталевые кислоты дают 3-оксинафталевые кислоты [191, 176, 61]. М. М. Дашевский с сотр. изучили окисление монохлор- и монобромаценафтена хромпиком в растворе уксусной кислоты и нашли, что соот-

ветствующие галоиднафталевые кислоты можно получить с выходом, близким к количественному [237, 416]. Окислением 4,5-дихлор- и 4,5-дибромаценафтена они получили соответствующие дигалоиднафталевые кислоты с хорошим выходом [415, 704]. Из продуктов окисления полихлор- и полибромпроизводных аценафтена были выделены 2,5- и 3,5-дигалоиднафталевые кислоты [416, 707]. При окислении 3,6-динитро-4,5-дихлораценафтена хромпиком в уксусной кислоте наряду с окислением пятичленного кольца идет омыление обоих атомов хлора и получается диоксидинитронафталевый ангидрид [704].

Описано большое число производных нафталевого ангидрида, содержащих в ядре алкильные, ацильные, амино- и оксигруппы, а также полифункциональные производные. Они приведены в таблице в конце книги.

Окисление нафталевого ангидрида

Марганцевокислый калий в щелочной среде легко окисляет нафталевый ангидрид до фенилглиоксилдикарбоновой кислоты XXXVI и дальше до гемимеллитовой кислоты XXXVII [19, 20, 445, 1239]:

O, OC, CO → COOH, CO—COOH, COOH (XXXVI) → COOH, COOH, COOH (XXXVII)

Обе кислоты (XXXVI и XXXVII) получаются с хорошим выходом. Эту реакцию очень тщательно изучил Гребе с сотр. Он нашел, что гемимеллитовая кислота легко выделяется из водного раствора в виде труднорастворимой монокалиевой соли [20].

Фенилглиоксилдикарбоновая кислота XXXVI [19, 1013]. Для ее получения 10 *г* нафталевого ангидрида нагревают на водяной бане с 4 *г* едкого натра и 40 *мл* воды до растворения, затем по частям приливают при перемешивании возможно более концентрированный горячий водный раствор, содержащий 48 *г* $KMnO_4$. После добавления всего раствора перманганата смесь нагревают на водяной бане еще $^1/_2$—1 *ч*, фильтруют и промывают осадок (MnO_2) горячей водой. Фильтрат снова нагревают сначала $^1/_2$ *ч* до кипения и затем еще $^1/_2$—1 *ч* на водяной бане и, если после этого остается еще непрореагировавший перманганат, его раскисляют спиртом. Смесь фильтруют и к фильтрату добавляют 22 *мл* 94—95%-ной серной кислоты, разбавленной равным количеством воды. Раствор упаривают на водяной бане и остаток экстрагируют эфиром. Эфир испаряют, сырую кислоту перекристаллизовывают из воды и сушат при 110 °С. Т. пл. 239—241 °С. Выход 7 *г*.

Гемимеллитовая кислота XXXVII [20]. Ее получают, нагреванием 10 *г* нафталевого ангидрида на водяной бане с 4 *г* едкого натра и 40—50 *мл* воды до растворения, после чего приливают по частям кипящий концентрированный водный раствор 48 *г* $KMnO_4$. Затем смесь нагревают еще 2—3 *ч*, добавляют немного спирта для восстановления избыточного марганцевокислого калия, фильтруют горячий раствор и осадок перекиси марганца промывают горячей водой. К фильтрату добавляют разбавленную серную кислоту, содержащую 19,8 *г* H_2SO_4, окисляют дальше 5 *г* $KMnO_4$, фильтруют от выпавшей перекиси марганца и упаривают фильтрат до объема 250 *мл*. После охлаждения выкристаллизовывается монокалиевая соль гемимеллитовой кислоты. Выход высушенной при 100 °C калиевой соли 9,8—10 *г*, что соответствует 8,6—8,8 *г* безводной гемимеллитовой кислоты. Для получения свободной кислоты целесообразно калиевую соль перевести в среднюю бариевую соль и последнюю разложить рассчитанным количеством серной кислоты. Кислота кристаллизуется с двумя молекулами воды. При 190 °C переходит в ангидрид, который плавится при 196 °C. Имид, т. пл. 247°C (испр.).

Галоидзамещенные гемимеллитовые кислоты [706]

X = Cl, Br

М. М. Дашевский и Г. П. Петренко получили ряд галоидзамещенных гемимеллитовых кислот окислением соответствующих галоиднафталевых кислот [461, 706], приведенных на схеме (стр. 156). Описаны обе изомерные нитрогемимеллитовые кислоты. Они получены окислением 3- и 4-нитронафталевых ангидридов [1237—1240].

Нафталевая кислота используется в настоящее время в технике как исходный продукт в синтезе ряда высокопрочных красителей. Имеются также указания на использование нафталевой кислоты в производстве пластических масс [695, 520, 845].

ГЛАВА

XIV

Нафталимид

Нафталимид в последние годы привлек к себе внимание химиков как промежуточный продукт в синтезе антантроновых, периленовых и некоторых других групп красителей [279, 435, 286, 91, 320 и др.].

Методы получения нафталимида

Несмотря на сравнительную легкость образования имида из нафталевого ангидрида, в литературе имеются довольно разноречивые сведения об условиях его получения. Нафталимид был полу-

NH

OC CO

чен еще в прошлом столетии Бером и Ван-Дорпом [1] и подробно изучен Жубером [419]. Они получали его нагреванием нафталевого ангидрида с концентрированным раствором аммиака. По патенту США [714], нафталимид получают продолжительным нагреванием нафталата натрия с аммонийными солями. Полнее эта реакция изучена в последнее время советскими химиками. П. П. Карпухин и К. И. Ратникова [435] нагревали нафталевую кислоту и ее ангидрид под давлением с шестикратным количеством 25%-ного аммиака при 123—130 °С. В этих условиях выход имида составлял 85%. В спиртовом растворе в тех же условиях выход имида еще выше—93%. А. Е. Порай-Кошиц и И. С. Павлушенко [279] нагревали нафталевую кислоту в автоклаве с водным раствором аммиака (25% избытка от теории) в течение 1—2 *ч* при 130—170 °С. Авторы получили продукт хорошего качества с выходом, близким

к теоретическому. Наконец, следует отметить метод, предложенный В. М. Родионовым и А. М. Федоровой [390], по которому нафталевую кислоту обрабатывают карбонатом аммония в ледяной уксусной кислоте. Выход 98%. В действительности выходы должны быть несколько ниже указанных, так как авторы вычисляли их по нафталевой кислоте, имея в руках ее ангидрид.

М. М. Дашевским были проверены все описанные в литературе методы. Метод американских авторов [714] слишком длителен, выход ниже, чем по другим методам, а имид по качеству хуже. Метод В. М. Родионова и А. М. Федоровой может иметь значение только как лабораторный. Технический интерес представляет лишь метод прямого нагревания нафталевого ангидрида с водным раствором аммиака при атмосферном или повышенном давлении. Опыт, проведенный по А. Е. Порай-Кошицу и И. С. Павлушенко, дал выход около 95% от теории. Подробнее было изучено образование имида при атмосферном давлении. В оптимальных условиях имид получается с выходом 95—97% [81]. На выход имида большое влияние оказывает температура и продолжительность нагрева и меньше сказывается (в известных пределах) концентрация аммиака и его количество. Выход имида примерно одинаков при атмосферном и повышенном давлении. В первом случае имеются преимущества аппаратурного характера, во втором—значительный выигрыш времени.

Появившееся в печати сообщение о том, что для получения нафталимида с выходом 98% достаточно нагревать нафталевый ангидрид с аммиаком в течение 30 *мин*, исследованиями М. М. Дашевского не подтверждается [1005]. Выход в этих условиях непостоянный и далек от количественного. Интересно отметить тот факт, что в опытах, проведенных при обыкновенном давлении, нафталимид получается с хорошим выходом только из нафталевого ангидрида. Если в тех же условиях с водным раствором аммиака нагревать нафталевую кислоту, выход нафталимида не превышает 50%. При кипячении натриевой соли нафталевой кислоты с хлористым аммонием (по методу Ягера) из раствора постепенно выпадает нафталимид, загрязненный нафталевым ангидридом.

Свойства нафталимида

Нафталимид мало растворим в воде и спирте, лучше—в ледяной уксусной кислоте. Возгоняется, образуя длинные шелковистые иголки. Т. пл. 300 °С, 307—308 °С (испр.) [236]. В водных растворах едких щелочей нафталимид образует соли. Жубер получил их взаимодействием спиртовых растворов едких щелочей с нафталимидом [419]. Эти соли получаются с очень хорошим выходом из концентрированных водных растворов. При большом разбавлении они полностью гидролизуются водой, превращаясь в нафтал-

имид [81]. Из щелочного раствора нафталимид выделяется углекислотой, что дает возможность легко отделить его от нафталевого ангидрида, которым он обычно загрязнен [81].

Производные нафталимида

В литературе описаны производные нафталимида, замещенные у азота и в ядре. Ряд N-алкил- и N-арилнафталимидов был описан еще Жубером [419].

По германскому патенту, 3-замещенные нафталимида и его N-алкилпроизводные получают нагреванием 3-оксинафталевого ангидрида под давлением при высокой температуре с аммиаком или первичными алкиламинами [82]. Например, при нагревании 3-оксинафталевого ангидрида I с 40%-ным водным раствором метиламина до 150 °С получается 3- (N-метиламино)-N-метилнафталимид II:

$$\text{I} \xrightarrow{CH_3NH_2} \text{II}$$

N-Алкил и N-арилзамещенные нафталимида получаются взаимодействием соответствующих алкил-(арил-)-аминов с нафталевым ангидридом [50, 187]. Описано большое число арилимидов и их производных [273, 732, 887, 897, 907, 919, 957, 958, 1016].

Японские химики конденсацией нафталевого ангидрида с 2-нитро-4-хлоранилином получили 2-нитро-4-хлорфенил-N-нафталимид III, который при восстановлении хлористым оловом дает 1,2-(1′,8′-нафтоилен)-5-хлорбензимидазол IV:

$$\text{2-нитро-4-хлоранилин} + \text{нафталевый ангидрид} \longrightarrow \text{III} \xrightarrow{SnCl_2} \text{IV}$$

Аналогичным путем из нафталевого ангидрида и 2-нитро-5-хлоранилина были получены 2-нитро-5-хлорфенил-N-нафталимид и 1,2-(1′,8′-нафтоилен)-6-хлорбензимидазол [892].

По Аллену и Рейнольдсу, N-алкилнафталимиды получают с хорошим выходом нагреванием нафталевого ангидрида с обратным холодильником в течение часа с избытком соответствующего амина. Избыточный амин затем отгоняют в вакууме [897]. Так были получены N-гексил-, N-метоксипропилнафталимид и др. Конденсацией моно- и дихлорнафталевых ангидридов с алкиламинами получены соответствующие N-алкилнафталимиды с галоидом в ядре [1005, 1251, 1256—8].

Ряд N-арилимидов был получен Ямадзаки из 4-бензоилнафталевого ангидрида и соответствующих ароматических аминов [907, 1231, 1248]. Конденсацией *о*-аминобензиламина с нафталевым ангидридом был получен N-(*о*-аминобензил)-нафталимид V, который при нагревании до 300 °C дает продукт циклизации VI [933]:

V → VI

Б. М. Красовицкий с сотр. изучили влияние заместителей в молекуле ароматического амина на ход конденсации этого амина с нафталевым ангидридом [248]. Они исследовали реакцию конденсации нафталевого ангидрида с ароматическими аминами, содержащими заместители первого или второго рода, первого и второго рода одновременно, а также с аминами без заместителей. Оказалось, что конденсация идет хорошо с аминами без заместителей и с заместителями первого рода. Нитрогруппа и галоид в орто-положении к аминогруппе мешают реакции конденсации.

Исследована также реакция конденсации различных ароматических аминов с 4-нитронафталевым ангидридом [273]. Найдено, что 4-нитронафталевый ангидрид, в отличие от нафталевого, конденсируется с такими слабоосновными аминами, как *м*- и *п*-нитроанилин, хотя выходы продуктов конденсации ниже, чем с большинством других аминов. Реакция конденсации проводилась при нагревании эквимолекулярных количеств реагирующих веществ в водной среде. Выходы продуктов конденсации различных аминов с 4-нитронафталевым ангидридом на 12—25% выше, чем с нафталевым ангидридом.

Нагреванием N-аминонафталимида VII в уксусной кислоте получен N,N′-бис-нафталимид VIII [214]:

N—NH_2 N——N

OC CO   ⟶   OC CO OC CO

VII   VIII

Для его синтеза 0,32 *г* N-аминонафталимида нагревают с 2 *мл* уксусной кислоты в запаянной трубке в течение 7—8 *ч* до 230—240 °С. При охлаждении бис-нафталимид кристаллизуется с почти количественным выходом. Т. пл. 480—481 °С [214].

N-Аминонафталимид VII получен нагреванием уксуснокислого раствора нафталевого ангидрида с водным раствором гидразинсульфата и ацетата натрия [346, 995] Быстржицкий, однако, считает, что если бы это соединение имело строение VII, то оно должно было бы реагировать еще с одной молекулой нафталевого ангидрида или с бензальдегидом, что не наблюдается. Поэтому он принимает для него строение IX [926]

HN—NH

OC CO

IX

С уксусным ангидридом Быстржицкий получил его диацетильное производное с т. пл. 214—215 °С [926].

С гидроксиламином нафталевый ангидрид образует N-оксинафталимид. Ацилированием последнего получен ряд ацилпроизводных нафталимида [889, 1037, 1244, 1255].

N-Оксинафталимид предложен как реактив для определения кальция, с которым он дает нерастворимую кирпично-красную соль [739]

N—O—Ca—O—N

OC CO   OC CO

По голландскому патенту, N-диметиламинопропилнафталимид

$$\begin{array}{c} N-(CH_2)_3-N(CH_3)_2 \\ OC \quad CO \end{array}$$

предлагается в качестве средства, понижающего кровяное давление [1245].

Из нафталевого ангидрида и моноэтаноламина был получен β-оксиэтилнафталимид. Продукт дегидратации последнего—винилнафталимид—предложен как исходный продукт в синтезе полимеров [1243].

В патенте США [758] описаны имиды 4-аминонафталевой кислоты общей формулы X, содержащие замещенные алкильные группы с длинной цепью:

$$\begin{array}{c} N-R' \\ OC \quad CO \\ \\ NHR \end{array}$$

X

Ряд N-алкилпроизводных 4-аминонафталимида синтезировал Окасаки с сотр. [1255, 1254].

По патентам ФРГ, имиды 4-ациламинонафталевой кислоты получают восстановлением 4-нитронафталевого ангидрида в присутствии ацилирующего агента с последующей обработкой полученного продукта первичным амином [1249, 1250]. Соединения строения

$$\begin{array}{c} N-R \\ OC \quad CO \\ \\ NHCOX \end{array}$$

где R — алкил, оксиалкил, циклоалкил или арил, а X—алкил или ариламиногруппа, по патентным данным, применяются в качестве добавок к моющим веществам, значительно улучшающих их моющее действие [1270]. Г. В. Кулик синтезировал ряд амидов

и имидов нафталевой кислоты и нашел, что многие из них обладают значительным антимикробным действием [1241, 1242].

Действием щелочей на N-нафталимид могут быть получены соответствующие металлические производные. Для получения нафталимида натрия 50 *г* нафталимида растворяют при нагревании в 750 *мл* 3%-ного раствора едкого натра и оставляют до следующего дня. Если раствор не встряхивать, кристаллизация может не произойти — раствор остается прозрачным; даже кратковременное перемешивание вызывает быструю кристаллизацию. Кристаллы отсасывают, но не промывают; получается 84 *г* сырых кристаллов. После сушки выход 48 *г* (87%) натриевой соли нафталимида, в которой может остаться около 1 *г* едкого натра [81].

Нафталимид калия предложен как реагент для идентификации галоидных алкилов, которые дают хорошо кристаллизующиеся N-алкилнафталимиды [1247].

Действием хлора и брома на калийнафталимид были получены N-хлор и N-бромнафталимид [32].

Если нафталимид подвергнуть щелочному плавлению, образуется диимид перилентетракарбоновой кислоты XI. Кислотным гидролизом его можно перевести в диангидрид перилентетракарбоновой кислоты XII. Последняя при декарбоксилировании дает перилен [279, 410, 411, 435, 718, 863]:

XI → XII

Изучено электрохимическое восстановление нафталимида и его N-алкильных производных [50, 235, 236]. При этом нафталимид дает с небольшим выходом нафталимидин XIII, бензогидроизохинолин XIV и 4,5-триметиленизохинолин XV:

→ XIII → XIV → XV

Рейссерт восстановил нафталимид цинковой пылью в щелочной среде и получил соединение состава $C_{24}H_{12}O_5$ [444].

Е. С. Хотинский и Р. М. Мацкевич получили с выходом 80—85% все три изомера N-(нитрофенил)-имида нафталевой кислоты

XVII действием соответствующего нитроанилина на нафталилхлорид XVI:

$$\text{XVI (ClOC, COCl — нафталин)} + H_2N{-}C_6H_4{-}NO_2 \longrightarrow \text{XVII (N}{-}C_6H_4{-}NO_2\text{; OC, CO — нафталин)}$$

Эти нитрофенилимиды были затем восстановлены до соответствующих аминов [559].

Одностадийный метод синтеза аминофенилимидов нафталевой кислоты конденсацией нафталевого ангидрида с нитроанилином с добавлением гидросульфита [958] сводится к следующему. Берут 21 *г* нафталевого ангидрида, 16,2 *г* *п*-нитроанилина и 200 *мл* этилового спирта и кипятят на водяной бане. В колбу прибавляют 100 *мл* воды, продолжая нагревание, присыпают в течение 30 *мин* 32 *г* гидросульфита натрия и продолжают нагревать еще 3 *ч*. Осадок отфильтровывают горячим, в раствор добавляют 10%-ный раствор соды, смесь нагревают до 90 °C, декантируют и повторяют промывку 3 раза. Желтый порошок. Т. пл. 288 °C. Выход 14,3 *г* (46,9%).

Моно- и динафталилбензидин были получены нагреванием нафталевого ангидрида с бензидином [580]. Для получения нафталоилбензидина XVIII 1 *г* нафталевого ангидрида и 1 *г* бензидина растирают в порошок, суспендируют в 50 *мл* воды и нагревают 15 *мин* с обратным холодильником. Продукт XVIII кристаллизуется из горячего пиридина в виде желтых игл (т. пл. около 300 °C).

$$\text{XVIII: N}{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}NH_2\text{; OC, CO — нафталин}$$

Б. А. Порай-Кошиц и З. В. Архипова нашли, что бензидин с избытком нафталевого ангидрида дает аналогичный дифталилбензидину N,N′-динафталилбензидин XIX (т. пл. около 500 °C)

$$\text{XIX: (нафталин—OC, CO)N}{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}\text{N(OC, CO—нафталин)}$$

Если реакцию вести с избытком бензидина, получается продукт с т. пл. 318 °C, который не диазотируется и не дает солей с минеральными кислотами [493].

Была сделана попытка ступенчатого синтеза продукта XIX. С этой целью 4-нитро-4′-аминодифенил конденсировали с нафталевым ангидридом и получили 4-нитро-4′-нафталимидодифенил XX

Однако все попытки восстановить в нем нитрогруппу не дали положительного результата.

ТАБЛИЦА 24

Производные нафталимида

Соединение	Температура плавления °C	Литература
Нафталимид	300	*18, 81, 187, 217, 279, 419, 435, 714, 1005*
4-Оксинафталимид	>350	*863*
4-Аминонафталимид	>360	*1016*
3-Аминонафталимид	335	*82, 839*
3-(N-Метиламино)-N-метилнафталимид	235	*82*
4-Хлорнафталимид	302—303	*1005*
4-Бромнафталимид	298	*863, 1005*
4,5-Дихлорнафталимид	371—372	*1005*
4-Бром-5-хлорнафталимид	>365	*1005*
4,5-Дибромнафталимид	341—342	*1005*
N-Аминонафталимид	262 (265)	*346*
Продукты конденсации N-аминонафталимида с различными альдегидами	—	*346*
N-Алкилнафталимиды (метил-, этил- и пр.)	—	*419, 863, 897, 942, 995*
N-Фенилнафталимид	199—200	*419, 611, 995*
N-Арилнафталимиды (фенил-, нафтил- и др.)	—	*171, 248, 273, 919, 995*
N-(Нитрофенил)-нафталимиды	—	*559*
N-(Аминофенил)-нафталимиды	—	*559*
4-Нитро-N-арилнафталимиды	—	*273*
N,N′-Бис-нафталимид	480—481	*214*
Бензилиден-N-аминонафтализоимид	143—145	*217*
Нафталилбензидин	318	*493, 580*
Динафталилбензидин	Около 500	*493, 580*

Был также синтезирован продукт первичной конденсации нафталевого ангидрида с бензидином—N-(4-аминодифенил)-нафталаминовая кислота:

$$HOOC \quad CONH-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$$

Эта кислота легко диазотируется и переходит при дегидратации в мононафталоилбензидин [493].

В табл. 24 дана краткая сводка описанных производных нафталимида.

ГЛАВА

XV

Нафтостирил

Нафтостирил II представляет собой лактам 1,8-аминонафтойной кислоты I:

HOOC NH$_2$ → ($-H_2O$) OC—NH

I II

Нафтостирил и его галоидпроизводные представляют интерес как исходные продукты в синтезе антантроновых красителей.

Впервые нафтостирил был синтезирован Экстрандом [430, 446] восстановлением 1,8-нитронафтойной кислоты. Ульман и Кассирер получили его из нафталимида по реакции Гофмана с выходом 35% на взятый в реакцию и 70% на вступивший в реакцию нафталимид [294]. По данным Пизовчи, выход нафтостирила по той же методике составил 88% [447]. Фирц и Сальман, изучившие методику Пизовчи, считают указанный автором выход ошибочным. Ни в одном из многочисленных опытов, поставленных по Пизовчи, они не могли даже приблизиться к его результатам. Они считают, что правильными являются результаты, указанные Ульманом и Кассирером [618].

Японские авторы получили по реакции Гофмана нафтостирил с выходом 33% [904]. В несколько измененных условиях другой группой японских авторов был достигнут выход нафтостирила 56,5% [853].

М. М. Дашевский также проверял метод Пизовчи, но ни разу не смог воспроизвести указанные им результаты. Наряду с малым количеством нафтостирила образуется много неизмененного нафталимида или много смолы, а чаще и то, и другое. По германскому патенту [452, 595], соль 1,8-аминонафтойной кислоты получают нагреванием 8-циannaфталин-1-сульфокислоты с едкими щелочами или известковым молоком в автоклаве при 200—250 °С. При подкислении полученных солей выделяется нафтостирил. По дру-

гим патентам, нафтостирил синтезируют из перикислоты III по следующей схеме [667, 595, 668, 678]:

H_2N SO_3H → $N{\equiv}C$ SO_3H → H_2NOC SO_3H $\xrightarrow{KOH}$

III

→ H_2NOC OH SO_3K H H $\xrightarrow[-H_2O]{}$ OC—NH SO_3K H H $\xrightarrow[-KHSO_3]{}$ OC—NH

II

Корбеллини с сотр. разработали метод получения нафтостирила из нафталевого ангидрида [122, 456, 458, 574] по схеме:

O OC CO $\xrightarrow{(CH_3COO)_2Hg}$ O Hg CO $\xrightarrow{Br_2}$ Br COOH $\xrightarrow{NH_3;\ Cu}$

→ H_2N COOH $\xrightarrow[-H_2O]{}$ HN—CO

II

Таким же путем был получен ряд нитро- и других производных нафтостирила [456, 574].

Рул, Пурсел и Браун получили нафтостирил с выходом 82% нагреванием в автоклаве 8-бромнафтойной кислоты с водным раствором аммиака в присутствии медной бронзы при 130—150 °С [130, 455, 566]. Ниже приводится этот метод.

Смесь 20 *г* 1,8-бромнафтойной кислоты, 300 *мл* концентрированного водного аммиака, 0,4 *г* медной бронзы, 5 *г* азотнокислого аммония и 0,4 *г* хлората калия нагревают в стеклянной ампуле во вращающемся автоклаве при 130—150 °С в течение 1 *ч*. После охлаждения отфильтровывают желтый кристаллический продукт, промывают его водой и перекристаллизовывают из 2,5 *л* воды. Получают 10 *г* чистого нафтостирила с т. пл. 181 °С. После упаривания фильтрата получают еще 1 *г* нафтостирила. Общий выход 82% [566].

Стоит отметить, что имеются работы, в которых, наоборот, предлагается использовать нафтостирил для перехода к 8-бром- и 8-иод-1-нафтойным кислотам по реакции Зандмейера [112, 457]. Н. С. Докунихин и И. Д. Плетнева в ряде работ изучили превра-

щение изоцианатов в нафтостирил [462, 463]. Из I-нафтилизоцианата IV и его замещенных в присутствии хлористого алюминия эти авторы получили нафтостирил и ряд его производных:

N=C=O $\xrightarrow{AlCl_3}$ HN—CO

IV II

По патенту США, нафтостирил получают нагреванием α-нафтилизоцианата или α-нафтилизотиоцианата в инертном растворителе до полной циклизации исходного вещества [715].

Попытка получить аценафтостирил из аценафтилизоцианата (по аналогии с превращением 1-нафтилизоцианата) дала отрицательный результат [463].

Синтез нафтостирила по реакции Гофмана очень заманчив вследствие своей простоты и отсутствия необходимости работать с цианистым калием, который применяется в других методах. М. М. Дашевский изучил реакцию гипохлорирования нафталимида и установил, что существуют две основные причины, снижающие выход нафтостирила при получении его по реакции Гофмана. Первая из них заключается в том, что, по описанным ранее методам, при добавлении раствора гипохлорита натрия к раствору нафталимида последний в значительной части выпадает в осадок и поэтому в реакции уже не участвует. Вторая причина, вызывавшая значительное снижение выхода нафтостирила и обусловившая неудачи прежних исследователей, заключалась в традиционной привычке проводить реакцию Гофмана сначала при охлаждении льдом, а затем к концу поднимать температуру реакционной массы до 70 °С и выше. Это повышение температуры при наличии избыточного гипохлорита вызывает осмоление значительной части уже образовавшегося нафтостирила.

Ниже приведена методика, по которой нафтостирил получается по реакции Гофмана с хорошим выходом [1103]. Растворяют 20 *г* нафталимида в 1200 *мл* горячего водного раствора щелочи, содержащего 24 *г* едкого натра и 32 *г* едкого кали. Охлаждают раствор до 17—18 °С и к нему приливают 540 *мл* раствора гипохлорита натрия, содержащего 14—14,5 *г* NaClO. Оставляют раствор на 2,5 *ч* и следят, чтобы температура не поднялась выше 19—20 °С. Повышение температуры на 3—6 °С вследствие экзотермической реакции наблюдается обыкновенно в первые 30—60 *мин*. После указанной выдержки добавляют к раствору 20 *мл* 40%-ного раствора бисульфита натрия, смесь нагревают до 80—90 °С и пропускают ток углекислого газа. Если наблюдается помутнение раствора (нафталимид), его охлаждают, отсасывают выпавший осадок, снова нагревают раствор до 90 °С и при работающей мешалке осторожно приливают 120 *мл* концентрированной соля-

ной кислоты. Раствор охлаждают до комнатной температуры, отсасывают выпавший осадок нафтостирила и обрабатывают его в течение 40 *мин* при хорошем размешивании 2%-ным раствором соды (150 *мл*). Затем осадок нафтостирила промывают водой и сушат при 105—110 °С. Получают 14,4—15,4 *г* (85—90%) нафтостирила. Т. пл. 172—176 °С. Из содового раствора подкислением соляной кислотой выделяют 0,4—1,2 *г* нафталевого ангидрида. Не вступившего в реакцию нафталимида в указанных условиях, как правило, не остается.

Нафтостирил хорошо растворяется в органических растворителях. Кристаллизуется из водного спирта. Т. пл. 180—181 °С. В щелочах растворяется только при длительном нагревании.

При гидрировании нафтостирил дает два изомера тетрагидронафтостирила V и VI в отношении 3 : 1:

OC—NH OC—NH

V VI

Из этих двух изомеров после гидролиза диазотируется только первый [454].

N-Производные нафтостирила получают, по патентным данным, нагреванием 1,8-хлорнафтойной кислоты с алкил- или ариламинами при 165—170 °С в присутствии медной бронзы и хлористой меди [716]. N-Хлорнафтостирил получают обработкой нафтостирила раствором гипохлорита натрия. При нагревании с серной кислотой или с растворителем хлор переходит в ядро [17]. 4-Галоидпроизводные нафтостирила получены также прямым галоидированием нафтостирила [1261].

Гидрированное ядро нафтостирила входит в состав молекулы ряда алкалоидов (лизергиновой кислоты, эрголина и др.). Эти алкалоиды синтезируют, исходя из 4-аминонафтостирила.

3-Аминонафтостирил IX получен из 3-оксинафтостирила VIII [285], в свою очередь полученного из 1-нафтиламино-3,8-дисульфокислоты VII:

HO_3S NH_2 — SO_3H (VII) $\xrightarrow{NaNO_2;\ HCl}$ HO_3S N_2Cl — SO_3H $\xrightarrow{CuCN}$

$\longrightarrow$ HO_3S CN — SO_3H $\xrightarrow{KOH}$ OC—NH — OH (VIII) $\xrightarrow{NH_3}$ OC—NH — NH_2 (IX)

Карбоновые кислоты на основе аценафтена

Аценафтенмонокарбоновые кислоты

Описаны 2-, 4- и 9-аценафтенмонокарбоновые кислоты. Из возможных изомеров аценафтендикарбоновых кислот описаны 2,5-, 4,5- и 2,7-изомеры.

Окислением 2-ацетилаценафтена Физер с сотр. получили аценафтен-2-карбоновую кислоту (т. пл. 256—257 °С) [229, 233]. Из соответствующего нитрила была получена аценафтен-9-карбоновая кислота (т. пл. 161 °С) [976].

Наиболее доступной и изученной является аценафтен-4-карбоновая кислота. Гаттерман действием карбаминоилхлорида $ClCONH_2$ на аценафтен в присутствии хлористого алюминия получил амид аценафтенкарбоновой кислоты, который легко омыляется спиртовым раствором едкого кали и дает аценафтенкарбоновую кислоту с т. пл. 217 °С [21]. Строение этой кислоты как 4-изомера было позже установлено Гриньяром с сотр., которые синтезировали ее из 4-бромаценафтена через магнийорганическое соединение [401]. Эта кислота также получена конденсацией аценафтена с оксалилхлоридом [537], с производными карбаминовой кислоты [547, 550], окислением 4-ацетилаценафтена [106, 1075—1076] и карбонизацией аценафтиллития [616].

Аценафтен-4-карбоновая кислота при окислении переходит в 1,4,5-нафталинтрикарбоновую кислоту [23, 115, 923], которую можно также получить энергичным окислением 4-ацетилаценафтена.

Если 4-ацетилаценафтен окислять хромпиком в уксусной кислоте, в первую очередь окисляется пятичленное кольцо и получается с хорошим выходом 4-ацетилнафталевый ангидрид. Гипохлорит натрия окисляет только ацетильную группу и в результате с высоким выходом получается аценафтен-4-карбоновая кислота [1075].

Описаны хлорпроизводные, бромпроизводные [1184] и нитропроизводные аценафтен-4-карбоновой кислоты [536, 544]. Из 4-мер-

каптоаценафтена и соответствующих α-галоидкислот получены α-(4-аценафтилмеркапто)-пропионовая и α-(4-аценафтилмеркапто)-масляная кислоты [1098].

Ряд анилидов аценафтен-4-карбоновой кислоты синтезировал Г. В. Кулик и нашел, что некоторые из них обладают антимикробным действием [1100].

Смесь пергидроаценафтенмонокарбоновых кислот получена окислением продукта изомеризации 1,5,9-циклододекатриена. Из этой смеси (пять изомеров, по данным газовой хроматографии) выделены две кислоты с т. пл. 174 и 169—171 °С. Строение их не установлено [1271].

Аценафтилуксусные кислоты

Описан синтез 4-аценафтилуксусной кислоты из аценафтена нагреванием его с монохлоруксусной кислотой при 175 °С в течение 60 *ч* [26]. Рихтер получил эту кислоту из тех же реагентов в присутствии каталитических количеств окиси железа и бромистого калия. Выход 28% [658]. Эти же результаты получили японские химики [102].

Лок и Шнейдер предложили новый метод синтеза 4-аценафтилуксусной кислоты (выход 62%) по схеме [872, см. также 1060]:

$$\text{аценафтен} \xrightarrow{\text{COCl--COOC}_2\text{H}_5} \text{4-}(\text{CO--COOH})\text{-аценафтен} \xrightarrow{\text{H}} \text{4-}(\text{CH}_2\text{--COOH})\text{-аценафтен}$$

4-Аценафтилуксусная [955, 1272] и 2-аценафтилуксусная [692] кислоты получены по реакции Вильгеродта из 4- и 2-ацетилаценафтена. Описан также синтез 9-аценафтилуксусной кислоты из 9-бромаценафтена и натриймалонового эфира [976].

Из натрийбензилцианида и 9-бромаценафтена получена фенил-(9-аценафтил)-уксусная кислота [1269]:

$$\text{H}_2\text{C--CH--CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN} \longrightarrow \text{H}_2\text{C--CH--CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$$

Нитрованием 4-аценафтилуксусной кислоты получена 5-нитро-4-аценафтилуксусная кислота, восстановлением переведенная в аминокислоту и далее по Зандмейеру — в 5-хлор-4-аценафтилуксусную кислоту [102].

Аценафтен-3,4-диуксусная кислота синтезирована по схеме [1264]:

CH_2 — $CH—COOC_2H_5$ — CO — $COOC_2H_5$ ⇄ CH_2 — $C—COOC_2H_5$ — $C—OH$ — $COOC_2H_5$ ⟶

⟶ CO, OC—O ⟶ CO, OC—O ⟶ $CH_2—COOH$, $CH_2—COOH$

При взаимодействии аценафтена с натрийалкилами с последующей карбонизацией образуются дикарбоновые кислоты неустановленного строения [458, 923].

Хопф и Олингер разработали метод получения моно- и дикарбоновых кислот из углеводородов и молекулярного соединения карбаминоилхлорида $ClCONH_2$ с безводным хлористым алюминием [1032].

По этому методу они получили аценафтен-4-карбоновую и аценафтен-4,5-дикарбоновую кислоты с выходом 95 и 70% соответственно.

Имеется обширная литература по синтезу аценафтен-4,5-дикарбоновой кислоты через *пери*-нафтинданоны и *пери*-нафтиндандионы. Последние представляют интерес как промежуточные продукты в синтезе различных красителей. При сплавлении со щелочами они дают фиолетовые кубовые красители. Щелочным плавлением с окислителями *пери*-нафтиндандионы переводят в перилентетракарбоновую кислоту, являющуюся исходным продуктом в синтезе ряда высокопрочных красителей [279, 411, 435]. Особенное значение эти продукты получили благодаря возможности перехода от них к 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоте, на основе которой синтезировано большое количество очень ценных красителей.

Аценафтиндандионы

Фрейнд и Флейшер описали разработанный ими новый путь к высшим индандионам [195, 202, 322, 585, 646]. Они показали, что ароматические углеводороды конденсируются в присутствии хлористого алюминия с образованием диалкилиндандионов, дающих при окислении дикарбоновые кислоты. Конденсацией нафталина с диэтилмалонилхлоридом они получили все три возможных изомера нафтдиэтилиндандиона [342, 355]:

Строение этих соединений было доказано расщеплением каждого изомера и дальнейшим окислением образующейся 1-(диэтилацетил)-нафталин-8-карбоновой кислоты I до соответствующей нафталиндикарбоновой кислоты II:

Таким же путем Фрейнд и Флейшер получили два изомера аценафтдиэтилиндандиона III и IV, из которых *пери*-изомер—1,3-диоксо-2,2-диэтилфеналан IV (т. пл. 153—155 °С) образуется в бо́льшем количестве:

Строение IV как *пери*-производного доказано рядом превращений, в результате которых была получена уже известная 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновая кислота V:

Соответствующие диметильные производные получены действием хлорангидрида диметилмалоновой кислоты на нафталин и аценафтен [27, 202].

Индандионы получают также из ароматических углеводородов и хлорангидридов моноалкилмалоновой кислоты [685, 475]:

$$\text{(2-метоксинафталин)} + R{-}CH(COCl)_2 \xrightarrow{AlCl_3} \text{(CH–R, OC, CO, OH)}$$

По патентным данным, реакция идет и с хлорангидридом малоновой кислоты [438], причем аценафтен дает главным образом *пери*-аценафтиндандион VI:

$$\text{(аценафтен)} + ClOC{-}CH_2{-}COCl \longrightarrow \text{VI}$$

Сырой продукт реакции можно, по указанному патенту, без разделения окислить перманганатом калия и получить 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновую кислоту.

Гаттерман и Россолимо получили *пери*-аценафталимид VII из аценафтена действием смеси циановой кислоты и хлористого водорода в присутствии хлористого алюминия [178]:

$ClCONH_2$

OC CO

H_2N NH_2

OC CO

NH

VII

Конденсация аценафтена с динитрилом малоновой кислоты дает дикетимид *пери*-аценафтиндандиона [638, 576]

HN=C C=NH

CH_2

Кетимид VIII получают сплавлением с хлористым алюминием продукта конденсации аценафтена с цианацетилхлоридом [589, 604]:

$AlCl_3$

NaCl

N≡C CO

CH_2

HN=C CO

CH_2

VIII

Описан синтез этого же продукта VIII из аценафтена и циануксусной кислоты [178, 96, 219, 614].

Обработкой 2-хлор-4-цианацетилаценафтена IX хлористым алюминием был получен кетимид 2-хлораценафт-*пери*-индандиона X,

который при окислении превращается в диангидрид 2-хлорнафталинтетракарбоновой кислоты XI [92, 93, 96, 588, 604]:

IX X XI

При конденсации аценафтена с цианацетилхлоридом образуются инданонимины XII. Их галоидированием можно получить нестойкие галоидзамещенные аценафтиндандионкетимиды XIII, которые уже при нагревании с уксусной кислотой дают дихлор-*пери*-аценафтиндандионы XIV [97, 873]:

XII XIII XIV

Аценафтинденоны получаются в результате циклизации продуктов взаимодействия 4-ацетилаценафтена с этилацетатом или этилформиатом [984, 1262]:

пери-Производные аценафтена могут быть получены конденсацией аценафтена с янтарным ангидридом [591, 873]. В первую

стадию образуется 4-аценафтоилпропионовая кислота, которая затем замыкается в цикл в присутствии хлористого алюминия [636, 1056]. Попытка японских химиков провести аналогичную циклизацию хлорангидрида аценафтилуксусной кислоты оказалась безуспешной [102].

1,4,5, 8-Нафталинтетракарбоновая кислота

Все приведенные выше *пери*-аценафтиндандионы при окислении дают 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновую кислоту [92, 93, 113, 116, 619, 646, 873, 943, 944]. Можно сначала ввести в ядро аценафталевой кислоты какие-либо заместители и последующим окислением получить замещенные нафталинтетракарбоновые кислоты [619].

Следует отметить, что в настоящее время разработаны хорошие методы выделения пирена и его окисления до нафталинтетракарбоновой кислоты, и, по-видимому, аценафтен как исходный продукт в этом синтезе потерял свое значение.

1,2,5,8-Нафталинтетракарбоновая кислота получена окислением аценафтен-2,5-дикарбоновой кислоты [1076]. Последняя является продуктом окисления 2,5-диацетилаценафтена гипохлоритом натрия [1055, 1076, 1077].

По патенту США, конденсацией многоядерных соединений, в том числе аценафтена, с фталидом получают алкиларилкарбоновые кислоты, которые являются промежуточными продуктами в синтезе красителей [787].

Из ангидрида окситримеллитовой кислоты и аценафтена получены аценафтоилоксифталевые кислоты XV и XVI [1301]:

HOOC CO
HO COOH

XV

HOOC CO
HOOC OH

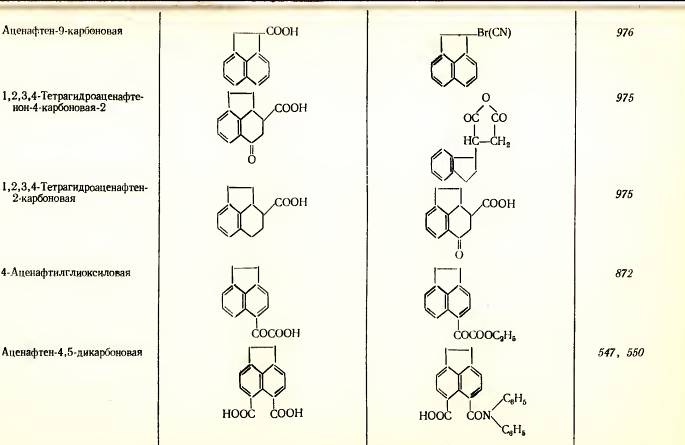
XVI

Аценафтенкарбоновые кислоты, описанные в литературе, приведены в табл. 25.

ТАБЛИЦА 25

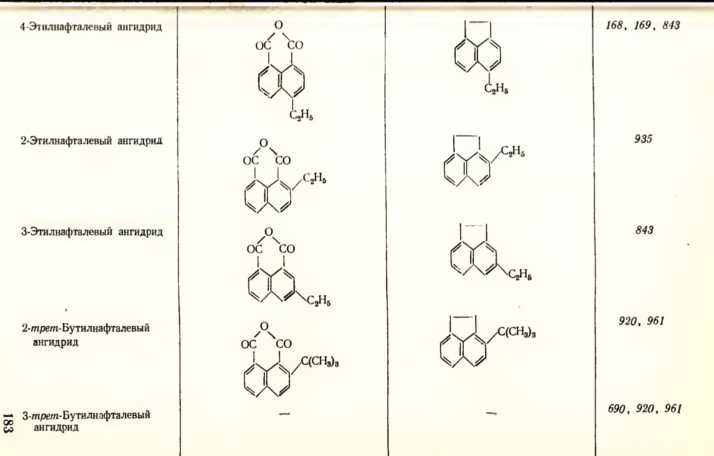
Карбоновые кислоты на основе аценафтена

Название кислоты	Строение	Исходный или промежуточный продукт	Литература
Аценафтен-4-карбоновая	COOH	$COCH_3$	*106*
То же	То же	$C_{12}H_9CONH_2$	*21*
»	»	$C_{12}H_9COCOCl$	*160, 537*
»	»	$C_{12}H_9C_2H_5$	*168*
»	»	$C_{12}H_9CN$	*994*
»	»	Br	*616, 401*
»	»	$CONHC_6H_5$	*547, 550*
Аценафтен-2-карбоновая	COOH	$COCH_3$	*229, 233, 975, 989*



Аценафтен-9-карбоновая			*976*
1,2,3,4-Тетрагидроаценафтенон-4-карбоновая-2			*975*
1,2,3,4-Тетрагидроаценафтен-2-карбоновая			*975*
4-Аценафтилглиоксиловая			*872*
Аценафтен-4,5-дикарбоновая			*547, 550*

Название кислоты	Строение	Исходный или промежуточный продукт	Литература
Аценафтен-4,5-дикарбоновая	HOOC COOH	OC CO CR_2	*27, 355*
Аценафтен-2,4-дикарбоновая	COOH COOH	$COCH_3$ $COCH_3$	*106*
Аценафтен-2,7-дикарбоновая	HOOC COOH	CH_3OC $COCH_3$	*331*
4-Метилнафталевый ангидрид	O OC CO CH_3	CH_3	*713*



4-Этилнафталевый ангидрид			*168, 169, 843*
2-Этилнафталевый ангидрид			*935*
3-Этилнафталевый ангидрид			*843*
2-*трет*-Бутилнафталевый ангидрид			*920, 961*
3-*трет*-Бутилнафталевый ангидрид	—	—	*690, 920, 961*

Продолжение табл. 2[illegible]

Название кислоты	Строение	Исходный или промежуточный продукт	Литература
3,6-Дн-(*трет*-бутил)-нафталевый ангидрид	O, OC, CO, $(CH_3)_3C$, $C(CH_3)_3$	$(CH_3)_3C$, $C(CH_3)_3$	*690*
То же, 2,7-изомер	O, OC, CO, $(CH_3)_3C$, $C(CH_3)_3$	То же, 2,7-изомер	*920*
4-Бензилнафталевый ангидрид	O, OC, CO, $CH_2C_6H_5$	$CH_2C_6H_5$	*23, 442*
3-Бензилнафталевый ангидрид	O, OC, CO, CH_2, C_6H_5	CH_2, C_6H_5	*560, 1007*

2-Ацетилиафталевый ангидрид	O OC CO $COCH_3$	$COCH_3$	*229, 233*
3-Ацетилиафталевый ангидрид	То же, 3-изомер	То же, 3-изомер	*229*
4 Ацетилиафталевый ангидрид	То же, 4-изомер	То же, 4-изомер	*23, 229, 843*
4-Карбоксиафталевый ангидрид	O OC CO COOH	CH_2 2	*23, 115, 168*
То же	То же	C_2H_5	*168, 843*
»	»	O OC CO $COCH_3$	*229, 843*

Продолжение табл. 25

Название кислоты	Строение	Исходный или промежуточный продукт	Литература
3-Ацетил-4-карбоксинафталевый аигидрид	O, OC, CO, HOOC, CO, CH_3	O=	*229*
2-Карбоксинафталевый ангидрид	O, OC, CO, COOH	COOH	*233*
3-Карбоксинафталевый ангидрид	O, OC, CO, COOH	O, OC, CO, C_2H_5	*843*
Нафталин-1,2,4,5-тетракарбоиовая	HOOC, COOH, COOH, COOH	HOOC, COOH, $COCH_3$, COOH	*27, 229, 355*

Нафталин-1,2,5,8-тетракарбоновая	HOOC, COOH, COOH, COOH	COOH, COOH	1076
Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая, диангидрид	O, OC, CO, OC, CO, O	OC, CO, CH_2	195, 202, 278, 323, 324, 345, 361, 421, 433, 438, 591, 619, 650, 696, 756
То же	То же	OC, CO, C, R, R; $R = CH_3$; C_2H_5	27, 342, 355, 646, 685

Продолжение табл. 25

Название кислоты	Строение	Исходный или промежуточный продукт	Литература
Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая, диангидрид	O; OC CO; OC CO; O	C CO; H_3C CH	*984*
То же	То же	HC CO; HOOC CH_2	*1019*
»	»	OC C=NH; CH_2	*92, 93, 96, 97, 588, 589, 604*

»	»	HN=C C=NH; CH_2	116, 117, 475, 576, 638, 944
»	»	ClN=C C=NCl; CCl_2	219, 873, 944
»	»		33, 118, 322
»	»	NH; OC CO; OC CO; NH	943

Продолжение табл. 25

Название кислоты	Строение	Исходный или промежуточный продукт	Литература
Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая, диангидрид			*113, 775*
Нафталин-1,2,4,5-тетракарбоновая, ангидрид			*27, 229, 355*
Перилен-3,4,9,10-тетракарбоновая, диангидрид			*279, 435*

Примечание. Галоид-, сульфо-, нитро-, аминонафталевые кислоты и др. см. в соответствующих главах и в таблице на стр. 214 сл.

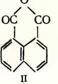
Красители на основе аценафтена

В настоящее время имеется обширная литература по красителям на основе аценафтена. Краткие обзоры этой литературы были опубликованы в 1919 г. [813] и в 1935 г. [143]. Описанные красители охватывают все известные классы и всю гамму цветов. Наибольшее внимание исследователей привлекал аценафтенхинон 1, из которого синтезировано, пожалуй, наибольшее число красителей. Аминопроизводные аценафтена были использованы в качестве первой и второй компоненты в синтезе азокрасителей.

Большое число высокопрочных красителей синтезировано из нафталевого ангидрида II, а также из 9,9-дихлораценафтенона III:

OC—CO

I



II

OC—CCl_2

III

Красители из аценафтенхинона, окситионафтена и их производных

Впервые индигоидные красители из аценафтенхинона были получены Гробом [740]. Из аценафтенхинона I или 9,9-дихлораценафтенона III и индоксила синтезированы красители типа индиго IV, а с окситионафтеном—красители типа тиоиндиго V [340, 344, 351, 325, 343, 348, 37]:

OC—C=C, CO, NH

IV

OC—C=C, CO, S

V

Описано большое число красителей, в синтезе которых использованы галоид-, нитро-, амино- и алкилпроизводные аценафтенхинона [37, 339, 553, 555, 1187, 1192, 1274, 1275—1277] и различные производные окситионафтена [84, 109, 228, 241, 242, 353, 1273, 1278—1281]. Последующее окисление их перекисью марганца в кислой среде приводит к повышению прочности красителя и изменению тона [70].

Широко используемый в синтезе красителей аценафтенхинон можно получить из аценафтенхинонмонооксима [378], синтез которого, по Рейссерту [161], может быть осуществлен прямым действием эфиров азотистой кислоты на аценафтен. Из двух образующихся при этом изомеров один при омылении дает аценафтенхинон, а второй—нафталевый ангидрид и аммиак. В дальнейшем было найдено, что вместо аценафтенхинона можно использовать смесь указанных изомеров, причем оба они образуют те же красители [39, 35].

Конденсацией аценафтенхинона I с аценафтеноном VI или прямым окислением аценафтена был получен диаценафтилидендион VII [22, 34, 382, 675] и его галоидпроизводные [412, 707]:

OC—CH_2

VI

OC—C═══C—CO

VII

Этот краситель образуется также при осторожном восстановлении аценафтенхинона гидросульфитом [9, 382].

Индигоидный краситель VIII получен конденсацией 4,5-бензкумаранона-3 с аценафтенхиноном [791]:

OC—C=C, CO, O

VIII

Сплавление аценафтенхинонмоноокисима или нафталимида (или их производных) со щелочью дает кубовые коричнево-красные красители и красители других цветов [71, 90, 125, 131].

Из 5-фенилтиоиндоксила [1279, 1298], β-нафтиндоксила [350, 337] и β-нафттиоиндоксила [55, 150, 337, 768, 954, 1281] конден-

сацией с аценафтенхиноном получены аналоги индиго IX и тиоиндиго X, а также их нитро- и галоидзамещенные:

IX

X

Из ацеантренхинона и нафттиоиндоксила получается краситель XI [337]

XI

Для синтеза тиоиндигоидных красителей исходили из аценафтенхинона и производных тиофена, например в случае красителя XIII—из 3,4-фенантра-2′-кетодигидротиофена XII [364, 607, 816]:

XII

XIII

Описаны бис-тиоиндигоидные красители на основе дифенилметан-бис-тиогликолевой кислоты и аценафтенхинона [1298].

Кубовые красители получают конденсацией аценафтенхинона с 2,3-нафтокситиофеном [816, 974] или с 1-амино-2-меркаптоантрахиноном [824]. При сплавлении со щелочами продуктов конденсации аценафтенона с альдегидами также получаются кубовые красители [776]. В литературе имеются указания о синтезе индигоидных красителей путем конденсации 3- и 4-этилаценафтенхинонов с окситионафтеном [843].

А. П. Каришин и Ю. В. Самусенко синтезировали ряд красителей конденсацией аценафтенхинона и его галоидпроизводных с псевдотиогидантоином [1331]:

X и Y = H, F, Cl, Br, I

Нагреванием антрахинон-2-глицин-3-карбоновой кислоты с аценафтенхиноном [328] получен красновато-голубой краситель следующего строения:

При конденсации аценафтенхинона с 2 *моль* пиримидазолона-2 получен красный краситель строения XIV

XIV

Из *о*-оксиарилгидразинов XV с аценафтенхиноном получают красители для шерсти, например XVI:

XV

XVI

При прямом крашении получаются красные, а при хромировании—темно-зеленые выкраски [59].

Лессер и Вейц получили селенсодержащий краситель, близкий по свойствам к тиоаналогу V, но имеющий несколько более голубой оттенок [592]:

[structural formula: OC—C=C, CO, Se]

Красители из аценафтенхинона и диаминов

Ряд очень ценных красителей является продуктами конденсации аценафтенхинона с *o*-диаминами. Ульман и Кассирер впервые получили азиновые красители XVII и XVIII конденсацией аценафтенхинона с *o*-фенилендиамином и 2,3-диаминофеназином [294]:

[structural formula XVII: N, N⁺, Cl⁻, C_6H_5] [structural formula XVIII: N, N, N, N]

XVII XVIII

А. И. Киприанов и М. М. Крощенко синтезировали ряд производных аценафтиленохиноксалина конденсацией аценафтенхинона с соответствующими диаминами [959].

Грассман и Арним описали ряд красителей, полученных конденсацией аценафтенхинона с производными пиррола [336]. Например, с пролином аценафтенхинон дает краситель

[structural formula: OC—C=C, NH, CH_2, CH_2, CH_2]

Большое число азиновых и азониевых красителей описано индийскими химиками [46, 244, 245, 335, 152, 332, 929]. Они конденсировали аценафтенхинон и его нитро-, галоид- и алкилпроиз-

водные с *о*-диаминами бензольного и нафталинового рядов, например:

Конденсацией динитрила диалкилмалеиновой кислоты с аценафтенхиноном получают динитрил *пери*-нафтилен-5,6-пиразин-2,3-дикарбоновой кислоты (XIX),

XIX

который дает медный комплекс, являющийся красящим пигментом [257].

Ряд красителей строения XX получен А. П. Каришиным, Т. П. Федоренко и Д. М. Кустолом конденсацией 4,5-дигалоидаценафтенхинонов с *о*-диаминами [555, 1187, 1192, 1274—1277].

X и X' = Cl, Br

XX

Дутта получил ряд красителей типа XXI конденсацией аценафтенхинона и его нитропроизводных с 1,2-диаминофлуореном [587, 14]:

XXI

Взаимодействием аценафтенхинона с аминогуанидином получены красители типа XXII [332, 262]:

XXII

Кубовые красители образуются также при нагревании моно- или дифенилгидразона аценафтенхинона или самого аценафтенхинона с гидроксиламином [125].

Сиркар с сотр. конденсацией аценафтенхинона и его нитропроизводных с альдегидами в присутствии аммиака получил оксазоловые и имидазоловые красители [333, 856] типа XXIII:

XXIII

Здесь X = O, NH

Из аценафтенхинона (или его галоидпроизводных) и 4,5-диаминоаценафтена синтезированы красители строения XXIV, окрашивающие в цвета от желтого до шоколадного [243, 607, 864].

XXIV

В более поздней работе Дутта описал красители из 3,4-диаминоаценафтена и 2-нитрофенантренхинона типа XXV, а также их нитро- и бромпроизводные [123, 954].

Этот же автор получил красители типа XXVI из 1,2-нафтокситионафтена и аценафтенхинона и его производных [605, 607]:

XXV

XXVI

С 3,3′-диаминобензидином реагируют две молекулы аценафтенхинона с образованием красителей XXVII (от темно-коричневого до черного цвета) [251, 493]

XXVII

Из 4,5-диаминоаценафтена красители получены конденсацией с нафталевым ангидридом, а также с фенантренхиноном (краситель XXVIII) [192]:

XXVIII

Красители из нафталевого ангидрида и диаминов

Представителем большой группы красителей, полученных конденсацией нафталевого ангидрида с *о*-диаминами, является краситель XXIX [247, 570, 581, 924]:

XXIX

Быстржицкий и Ризи изучили действие различных диаминов на нафталевый ангидрид и установили строение промежуточных и конечных продуктов [926]. С уксуснокислым гидразином нафталевый ангидрид дает N-аминонафталимид XXX, а с гидразингидратом изомерный 1,8-нафтальгидразид XXXI:

XXX XXXI

Первый из них образует моноацетилпроизводное с т. пл. 260—261 °С, а второй—диацетилпроизводное с т. пл. 214—215 °С.

С этилендиамином нафталевый ангидрид дает этилендиамин-N-1-нафтоил-8-карбоновую кислоту XXXII, которая при нагревании до 230—240 °С переходит в краситель XXXIII:

XXXII XXXIII

С *о*-фенилендиамином образуется соответствующая кислота, которая при нагревании переходит в 1′,8′-нафтоилен-1,2-бензимидазол [926]:

Описано большое число красителей, полученных конденсацией замещенных (алкил-, галоид-, нитро-, амино-) нафталевого ангидрида с различными *о*-диаминами [247, 892, 960, 1252, 1293, 1294, 1296—7].

Эти красители оказались пригодными для окраски синтетических волокон [1288, 1290—91, 1195].

Б. М. Красовицкий с сотр. изучили красящую способность перинонов и ацеперинонов. Последние получены конденсацией 4,5-диаминоаценафтена с соответствующими ангидридами дикарбоновых кислот. Оказалось, что ацепериноны окрашены глубже, чем соответствующие периноны [1295]. Бариевые соли перинонсульфокислот пригодны как пигментные красители для термопластов [1289].

Пигментные красители предложено также получать конденсацией аценафтена с ароматическими нитросоединениями [753, 999].

А. Е. Порай-Кошиц и И. И. Чижевская конденсацией нафталевого ангидрида с хинальдином получили кубовые красители для хлопка, которые после сульфирования переходят в субстантивные—аналоги бихинолинового желтого [1283].

Из оксиндола и нафталевого ангидрида или из их производных получаются продукты, которые можно рассматривать как производные *пери*-нафтиндандиона XXXIV:

XXXIV

Последние при сплавлении со щелочами дают кубовые красители фиолетового цвета [127, 1263].

4-Нитронафталевая кислота была использована для синтеза ациламиноантрахиноновых красителей приведенных ниже типов [365]:

Эти красители получены конденсацией 1,3-дибром-2-аминоантрахинона и 1,4- и 1,5-диаминоантрахинонов с 4-нитронафталевым ангидридом в присутствии гидросульфита натрия.

Из 4-бромнафталевого ангидрида также были получены кубовые красители антрахинонового ряда [629]. 4-Бромнафталевый ангидрид конденсируют с α-аминоантрахиноном, затем полученный продукт XXXIV далее конденсируют с *о*-фенилендиамином:

XXXIV

По английскому патенту, конденсацией хлор- и оксипроизводных нафталевого ангидрида с фталевым ангидридом и последующим окислением продукта конденсации получают производные бензантрона [982].

Францескони и Баргеллини получили ряд флуоресцирующих красителей конденсацией резорцина с нитро- и галоидпроизводными нафталевого ангидрида [558].

Конденсацией нафталевого ангидрида и его хлорзамещенных с фенолами получены нафталеиновые красители [67, 188, 200, 590], а с *м*-аминофенолами—нафтародамины [182].

Сернистые красители

По патенту США [644], сернистые красители образуются при нагревании аценафтена с серой (1 : 3,5), по другому патенту,—взаимодействием аценафтена с комплексной солью $AlCl_3 \cdot 2S_2Cl_2$. Эти красители окрашивают хлопок в шоколадно-коричневые тона [832].

Богерт и Конклин получили из 4-нитроаценафтен-5-сульфокислот тиазиновые красители следующего строения [601]:

П. Фридлендер и Н. Н. Ворожцов мл. получили тиоиндигоидный краситель XXXVI из нафтостирила по схеме [347]:

XXXVI

Щелочным плавлением *пери*-карбоксинафтилтиогликолевой кислоты XXXV (из 1,8-аминонафтойной кислоты) получены голубые кубовые красители [347, 358] строения XXXVI:

XXXV

XXXVI

Антантроновые красители

Большой интерес представляют красители группы антантрона, обладающие яркими тонами и высокой прочностью. Антантрон XXXIX впервые получен [356] из 1,1-динафтил-8,8-дикар-

боновой кислоты XXXVII и из 1,1-динафтил-2,2-дикарбоновой кислоты XXXVIII:

HOOC COOH XXXVII → OC CO XXXIX

HOOC COOH XXXVIII → XXXIX

Позже был осуществлен синтез антантрона из 1,8-аминонафталинсульфокислоты по схеме [167, 667, 668]:

H_2N SO_3H —(HNO_2; KCN)→ N≡C SO_3H —(KOH)→

→ [H_2NOC SO_3H → H_2NOC OH SO_3H → OC—NH SO_3H] →

→ H_2N COOH XL

HOOC NH_2 + H_2N COOH → HOOC COOH XLI → XXXIX

Переход от 1,8-аминонафтойной кислоты XL к динафтилкарбоновой кислоте XLI осуществляется диазотированием аминокислоты XL и дальнейшей обработкой диазосоединения аммиачным раствором закиси меди [142].

1,8-Аминонафтойную кислоту XL можно также получить из нафталевого ангидрида XLII через меркурипроизводное XLIII или, по Гофману, через нафталимид XLIV [294, 447, 91, 618, 122]:

O
OC Hg
XLIII
Br COOH
NH_3
H_2N COOH
XL
O
OC CO
XLII
NH
OC CO
XLIV
NaClO

Антантрон красит в оранжевый цвет. Его дигалоид-, диамино- и другие производные представляют собой выдающейся прочности красители от желтого до фиолетового тона [574, 122, 661, 662, 854, 1284—5].

Описаны красители, являющиеся продуктами конденсации галоидантантрона с аминоантрахиноном [684, 664, 665], и ряд других производных антантрона [663]. Кубовые красители этой группы получают также иодированием или бромиодированием антантрона в олеуме под давлением [286].

Широко используется в синтезе красителей нафталимид XLIV [435, 81, 279, 1257]. При сплавлении нафталимида или его алкил- или ацилпроизводных со щелочью получается кубовый краситель бордо-красного цвета [71, 90, 611].

Конденсацией N-метилнафталимида и его дигалоидпроизводных с бензантроном получены черно-фиолетовые красители [1256, 1257].

Кислотные красители из нафтальсульфокислот

Описаны красители, производные нафталимида, пригодные для окраски минеральных масел [758] и синтетических волокон из полиэтилентерефталата [1282]. Действием водных растворов аммиака или аминов на сульфонафталевые или на галоидсульфонафталевые кислоты получены кислотные красители XLV для шерсти и шелка [74, 75, 260, 743, 744].

XLV

R = алкил (арил)

$X = X' = Cl\,(Br,\ NO_2,\ NH_2,\ H)$

Галоидсульфонафталевые кислоты получаются с количественным выходом из аценафтена в одну операцию, последовательным сульфированием, галоидированием и окислением, без выделения промежуточных продуктов. Из этих кислот конденсацией с фенилгидразином и некоторыми другими аминами получен ряд кислотных красителей с хорошими показателями.

Из нафтальсульфокислот (XLVI) и *о*-фенилендиаминов или других *о*-диаминов также получены кислотные красители для шерсти типа XLVII [248, 291, 292, 77]:

XLVI → XLVII

По патенту США, кислотные желто-зеленые красители получают при восстановлении гидросульфитом 4-нитро-N-алкилнафталимидов. При этом наряду с восстановлением идет сульфирование ядра [780]. Японские химики получили ряд кислотных красителей на основе ангидрида 4-амино-3-сульфонафталевой кислоты и 4-амино-N-арилнафталимида [1305].

Проведены сравнительные исследования кислотных красителей из *м*-и и *п*-аминофенилимидов фталевой, нафталевой и 4-нитронафталевой кислот [887, 174]. Установлено, что красители из фталевой кислоты окрашены глубже, чем из нафталевой, но на шерсти дают выкраски одинаковой прочности. Бис-азокрасители из

п-аминофенилимида 4-аминонафталевой кислоты окрашены глубже, чем соответствующие красители из 4-аминофталевой кислоты. Свойства красителей из аминофенилимидов нафталевой и 4-нитронафталевой кислот одинаковы.

Конденсацией 4-аминонафталевой кислоты с гидразином [363] или аминами [320] получают красители для ацетатного шелка. Нафталимид служит также исходным продуктом в синтезе красителей, являющихся производными перилентетракарбоновой кислоты

HOOC— —COOH
HOOC— —COOH

Синтез перилентетракарбоновой кислоты из нафталимида был подробно изучен А. Е. Порай-Кошиц и И. С. Павлушенко [279], которые получили эту кислоту с выходом 80%.

Обстоятельный обзор этого класса красителей дан П. П. Карпухиным и К. И. Ратниковой [435]. Эти же авторы синтезировали несколько красителей этого класса.

Японские химики синтезировали на основе аценафтена ряд красителей типа XLVIII [900] и XLIX [911]:

XLVIII

XLIX

По патенту ФРГ, кубовые красители получают конденсацией нафталин- или перилентетракарбоновых кислот с *о*-диаминобензолмонокарбоновыми кислотами и последующей конденсацией полученных продуктов с аминоантрахинонами [941].

Индигоидные красители получены конденсацией 4-оксиаценафтена и его производных с изатином [352]. По патентным данным, 4-оксиаценафтен с производными изатина в присутствии пиперидина дает индигоидные красители, окрашивающие хлопок в оранжевые, желтые и голубые тона.

Азокрасители на основе аценафтена

Описано большое число азокрасителей на основе аценафтена. Сочетанием на волокне диазотированного имида 4-аминонафталевой кислоты (L) с арилидами 2,3-оксинафтойной кислоты (LI)

получены нерастворимые красные и фиолетовые азокрасители строения LII [334, 171]:

L + LI ⟶ LII

Диазотированием 4-аминоаценафтена и последующим сочетанием его с соответствующими фенолами в спиртовом растворе были получены с выходом 65% оксиазопроизводные аценафтена [338].

Ф. Ф. Кривонос синтезировал ряд красителей из 4-аминоаценафтена и нашел, что последний можно с успехом применять как базу при ледяном крашении по различным азотолам. Выкраски от коричневого до зеленого цвета отличаются в большинстве случаев высокими прочностями [318].

Митогути и Мурата синтезировали 60 различных пигментных азокрасителей, использовав 4-аминоаценафтен в качестве первой и второй компоненты [1307].

Е. С. Хотинский, Б. М. Красовицкий и Р. М. Шанина провели сравнительное исследование азокрасителей—производных нафталина и аценафтена [171]. Для синтеза этих красителей они использовали производные аценафтена в качестве первой и второй компоненты. Авторы получили ряд красителей и изучили их спектры поглощения и прочности выкрасок к некоторым видам мокрой обработки. Максимумы поглощения красителей производных аценафтена оказались несколько сдвинутыми в длинноволновую область по сравнению с соответствующими производными нафталина. По прочностям к мокрым обработкам существенного различия нет. Найдено, что азокрасители, полученные из фенилимида 4-аминонафталевой кислоты, окрашены глубже, чем красители из *n*-аминофенилимида фталевой кислоты. Введение различных заместителей в бензольное ядро не влияет на окраску и прочность красителей [887]. Конденсацией *м*- или *n*-аминофенилимида нафталевой кислоты с 2,4-динитрохлорбензолом получены желтые пигменты, устойчивые к воде, щелочам и разбавленным кислотам [888].

По исследованиям Цоллингера, 3-оксинафталимид и 3-аминонафталимид купелируются с диазосоединениями ряда бензола значительно труднее, чем с производными β-нафтола и β-нафтиламина [839].

Р. М. Мацкевич и Е. Я. Аптекарь синтезировали ряд протравных красителей сочетанием диазотированной 4-аминонафталевой кислоты с окси- и аминонафталинсульфокислотами [413]. Полученные красители окрашивают шерсть и шелк в цвета от коричневого до темно-синего. Они, однако, оказались недостаточно прочными к мокрым обработкам.

Б. М. Красовицкий с сотр. получили моно- и дис-азокрасители следующего строения:

Моноазокрасители обладают значительной субстантивностью к хлопку, но дают неровные выкраски. Лучшими оказались дисазокрасители [956, 1006]. Ряд азокрасителей получен сочетанием 4-оксиаценафтена с диазосоставляющей, например:

R=R'OH, OCH_2COOH, OH, COOH

Ядро аценафтена может содержать галоид, алкил, алкокси-, нитро- и другие группы [1292].

Цианиновые красители были получены из 4-аминоаценафтена через 2-метилаценафтпиридин [931]. Так, конденсацией четвертичной соли последнего с *n*-диметиламинобензальдегидом получен краситель

Описан также ряд других цианиновых красителей, содержащих ядро аценафтена [1286, 1287].

Матей и сотр. использовали производные аценафтенола-9 и аценафтенона в синтезе трифенилметановых и ксантеновых красителей [1333].

Красители из нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты

Многочисленные высокопрочные красители получены конденсацией диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты с *о*-диаминами [199, 274, 602, 603, 610, 612, 613]. Можно также конденсировать диалкил- или диарилдиимиды нафталинтетракарбоновой кислоты (LIII) с *о*-диаминами (интересно, что неалкилированный диимид с диаминами не реагирует) [610]. Образующиеся два изомерных красителя LIV и LV [199, 610] можно разделить, пользуясь их различной растворимостью в концентрированной серной кислоте, щелочах или органических кислотах [596, 600, 606, 608, 628]:

LIII + 2 (o-$C_6H_4(NH_2)_2$) → LIV + LV

Конденсацией диаминопроизводных нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (например, LVI) с аминами получают кубовые красители LVII ярких цветов с хорошими прочностями [602, 603].

$R{-}NH_2$ + LVI → LVII

Те же красители можно получить конденсацией соли нафталинтетракарбоновой кислоты с *о*-диаминами [612].

Красители типа LVII можно также получить из моноимида нафталинтетракарбоновой кислоты (LVIII) [613]:

LVIII $+ R'(NH_2)_2 \longrightarrow$ LVII

Из красителей ряда нафтоилендиарилдиимидазола (LIV—LV) получают также новые красители введением еще более сложных остатков, например, конденсацией с аминоантрахиноном. В ядро ранее полученного красителя предварительно вводят хлор [603]. Галоидированную нафталинтетракарбоновую кислоту LIX конденсируют с аминами. После отщепления галоида образуются красители типа LX [328]:

LIX $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ LX

При обработке флуорантена LXI амидом натрия получается соединение LXII, которое может быть использовано в качестве красителя или промежуточного продукта для его получения [621, 623].

LXI LXII

В табл. 26 дана краткая сводка производных аценафтена, использованных в синтезе красителей.

Исходные продукты в синтезе красителей на основе аценафтена

Исходные продукты		Литература
Аценафтенхинон	3-Окситионафтен	*30, 35, 36, 40, 154, 325, 340, 344, 348, 351, 740, 813*
»	Галоидпроизводные 3-окситионафтена	*37, 64, 83, 84, 223, 228, 656, 798*
»	5-Амино-3-окситионафтен	*62*
»	Алкилпроизводные 3-окситионафтена	*241, 242, 330, 656*
»	Дикетодигидротионафтен	*45*
»	6-Этокси-3-окситионафтен	*109, 110, 635*
»	1,2-Нафттиоиндоксил	*55, 332, 768*
»	Хлорнафттиоиндоксил	*215, 871*
»	Азотсодержащие производные 2,3-дикетодигидротионафтена	*343*
»	3-Оксиселенонафтен	*592*
»	Аценафтенон	*34, 382, 370*
»	Индоксил	*39, 70, 340, 344, 348*
»	Нафтиндоксил	*350*
»	Галоидзамещенные индоксила	*353*
»	Изатин, нафтизатин и их производные	*349, 769, 929*
»	Антрахинон-2-глицин-3-карбоновая кислота	*328*
»	Индикан	*599*
»	Нафтотиофуран-1,2-дион	*13*
»	1,2-Нафтокситиофен	*607, 816, 974, 1020*
»	Меркаптаны	*368*
»	Бензкумаранон	*791*
»	Индандион и его производные	*901, 38*
»	1-Амино-2-меркаптоантрахинон	*824*
Нитропроизводные аценафтенхинона	3-Окситионафтен	*955*
Галоидзамещенные аценафтенхинона	3-Окситионафтен и его производные	*339, 366, 412*
Аценафтенон	Аценафтенхинон	*34, 370, 382, 675*
»	3-Окситионафтен и его производные	*37, 343, 359, 675, 770*
»	Ароматические альдегиды	*767, 776, 819*
»	Фенилгидразин	*528*
»	Тионафтизатин и его производные	*769, 771, 820*
Аценафтенхинон	*о*-Диамины	*245, 257, 294, 335, 856*
»	Нитродиамины	*244*
»	Диаминобензидин	*251*
»	Аминогуанидин	*332, 362, 928*
»	Диаминофлуорен	*587*

Исходные продукты		Литература
Аценафтенхинон	3,4-Диаминоаценафтен	*243*
»	2,3-Диаминохиноксалин	*929*
»	Альдегиды	*152, 333*
»	Бис-тиоиндоксил	*258*
»	N-Метил-бензимидазол	*275*
»	Фенилтиокарбогидразид	*321, 326*
»	Пирролидин	*336*
»	Пиримидазалон	*360*
»	*о*-Аминофенолы	*915*
»	*о*-Аминофенилгидразин	*327*
4-Нитро- и 4,5-диинитроаценафтенхинон	Диамины	*245, 335*
Галоидзамещенные аценафтенхинона	Диамины	*46, 114, 366, 412, 555, 864*
Аценафтенхинон	*о*-Оксиарилгидразины	*59*
Нафталевый ангидрид	Диамины	*570, 892, 911, 914, 919, 924, 926, 960, 1006*
»	Фенилгидразины	*437*
»	Флуорэитен	*623*
»	Диаминохиноксалин	*781*
»	*о*-Нитроанилин	*956*
»	Тетраамины	*997*
4,5-Ди-(*трет*-бутил)-нафталевый ангидрид	Диамины	*553*
4-Ароилнафталевый ангидрид	Диамины	*581*
4-Нитро-(или бром)-нафталевый ангидрид	Диамины	*247*
4-Аминонафталевый ангидрид	Гидразины или амины	*320, 363, 743*
Производные сульфонафталевого ангидрида	Амины	*74, 75, 260, 291, 292, 743, 744, 780, 953*
4-Хлорнафталевый ангидрид	Диамины	*900*
Нафталимид	Щелочное плавление	*71*
Арилнафталимиды	Щелочное плавление	*90, 125, 131*
Нафталимид	Аминоантрахинон	*629*
Перилентетракарбоновая кислота	Диамины	*279, 435, 911, 941*
Нафтостирил	*пери*-Карбоксинафтилтиогликолевая кислота	*347, 358*

Исходные продукты		Литература
Нафтостирил	Антантрон	91, 142, 167, 356, 456, 666, 667, 668, 670, 678
Антантрон	Галоидирование	286, 574, 669, 854
»	Нитрование, восстановление	661, 662
Хлорантантрон	Щелочное плавление	663
Антантрон	Формальдегид	768
Галоидантрантрон	α-Аминоантрахинон	664, 665, 684
1,4,5,8-Нафталинтетракарбоновая кислота	Диамины	199, 274, 464, 596, 602, 603, 606, 608, 610, 612, 613, 628, 819, 941, 980
Диалкил (или арил)-имиды 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты	Диамины	610, 613
Соли 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты	Диамины	612
Галоид (или нитро)-производные 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты	Диамины	785, 1017
4-Аминоаценафтен	Азотолы	318, 334
»	Фенолы	174, 338, 413
»	Ароматические оксисульфокислоты	804, 839, 887
Аминонафтоиленбензимидазол	Амины	956
4-Амино-(и 3,4-диамино)-аценафтен	Фенолы, амины	996
Аценафтен	4-Нитроаценафтен	753, 999
Фенилимид нафталевой кислоты	2,4-Динитрохлорбензол	888
4-Аминонафталевый ангидрид	Аминоантрахинон	365
4-Аминоаценафтен	Паральдегид	931
4-Оксиаценафтен	α-Изатинанилид	352
Нафталевый ангидрид	Фенолы, амины	188, 558, 590
Аценафтен	Сера	644, 832, 1028
4-Нитроаценафтен-5-сульфохлорид	Ароилхлориды	601

Сводная таблица производных аценафтена

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_8$ Аценафтилен	HC=CH	1. Дегидрогенизация аценафтена 2. Дегидратация аценафтола	92,5—93 (т. кип. 93—96/3 *мм*; т. пл. пикрата 204—204,5)	—	2, 44, *249*, *284*, *298*, *302*, *303*, *562*, *593*, *701*, *733*, *870*, *1161*, *1163*, *1299*
$(C_{12}H_8)_{22}$, или $C_{264}H_{176}$ Полиаценафтилен (линейный полимер)	[—HC—CH—]$_{22}$	Полимеризация аценафтилена	—	—	*31*, *41*, *176*, *302*, *1167*
$(C_{12}H_8)_n$	—	Действие конц. HCl на аценафтилен в CH_3COOH	185—190	—	*186*
$(C_{12}H_8)_n$	—	Действие BF_3 и др. на аценафтилен в хлорбензоле	180	100	*297*, *293*, *912*, *1034*, *1161*, *1167*
$C_{12}H_{10}$ Аценафтен		1. Из каменноугольной смолы 2. Синтетические методы	95 (т. кип. 278)	—	См. главу «Аценафтен»
$C_{12}H_6D_4$ 9,9,10,10-Тетрадейтероаценафтен	D_2C—CD_2	Восстановление аценафтенхинона Zn в конц. растворе DCl в D_2O	95	35—40	*916*

$C_{12}H_{12}$ 3,4-Дигидроаценафтен		Нагревание перекиси тетрафтила в уксусном ангидриде	36	15	*885*
$C_{12}H_{14}$ 1,2,3,4-Тетрагидроаценафтен (Тетрафтен)		Гидрирование аценафтена при 200° С	Т. кип. 254; т. пл. пикрата 152—153	80—90	*6, 100, 163, 265, 394, 465, 504, 533, 584, 885, 1086*
$C_{12}H_{20}$ Декагидроаценафтен		Гидрирование аценафтена	Т. кип. 235—237	—	*8, 14, 100, 479, 533, 584, 838, 1067*
$C_{12}Cl_{14}$ Полихлораценафтен	—	Вместе с гексахлорнафталевым ангидридом при хлорировании нафталевого ангидрида $SbCl_5$	135—136	—	*32*
$C_{12}F_{20}$ Перфторпергидроаценафтен	F_2C—CF_2, FC F CF, F_2C C CF_2, F_2C C CF_2, F_2C F CF_2	Действие AgF_2 на аценафтен	0—2 (т. кип. 173; плотность 1,9883 *г/см*³)	—	*545*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_4Cl_4$ 2,4,5,10-(или 9)-Тетрахлораценафтилен	HC═CCl, Cl, Cl Cl	Действие спиртовой щелочи на 2,4,5,9,10-пентахлораценафтен	215—217	—	*415*
$C_{12}H_4Br_4$ 2,4,5,10-(или 9)-Тетрабромаценафтилен	HC═CBr, Br, Br Br	Действие спиртовой щелочи на 2,4,5,9,10-пентабромаценафтен	197,5—199	88	*414, 704*
$C_{12}H_5Cl_3$ 2,4,5-Трихлораценафтилен	HC═CH, Cl, Cl Cl	Действие спиртовой щелочи на гексахлораценафтен	192—194	73,9	*415*
$C_{12}H_5Cl_3$ 3,5,10-Трихлораценафтилен (или 3,5,9)	HC═CCl, Cl, Cl	Действие спиртовой щелочи на пентахлораценафтен	165	62,3	*415*

$C_{12}H_5Br_3$ 3,5,10-(или 9-)Трибромаценафтилен	HC═CBr; Br; Br	Действие спиртовой щелочи на 3,4,5,9,10-пентабром-3,4-дигидроаценафтен	182—183	49	*414*, *704*
$C_{12}H_5Br_3$ 2,4,5-Трибромаценафтилен	HC═CH; Br; Br; Br	Действие спиртовой щелочи на 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,3,4,5,10-гексабромаценафтен	142,5—143	65	*414*, *704*
$C_{12}H_5Br_3$ 4,9,10-Трибромаценафтилен	BrC═CBr; Br	Бромирование 9,10-дибромаценафтилена	116	—	*1185*
$C_{12}H_5Br_5$ 2,4,5,9,10-Пентабромаценафтен	BrHC—CHBr; Br; Br; Br	Бромирование 2,4,5-трибромаценафтилена	212—213	89	*414*, *707*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_6O_2$ Аценафтенхинон		1. Окисление аценафтена $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH 2. Действие алкилнитритов на аценафтен в органическом растворителе (через оксим)	262—263	50—80	*22, 155, 161, 327, 378, 391, 393, 396, 468, 702, 705, 1217, 1218*
$C_{12}H_6O_3$ Нафталевый ангидрид		Окисление аценафтена	274—275 (т. пл. диметилового эфира 102—103)	80—90	*1, 9, 58, 60, 80, 120, 124, 134, 311, 430, 763. 1198, 1224—1226, 1229, 1259, 1260*
$C_{12}H_6O_4$ 4-Оксинафталевый ангидрид		Щелочное плавление 4-бромнафталевой кислоты при 290—300 °C	350—351	50	*23, 67. 170, 176, 177, 191, 432*
			—		
$C_{12}H_6O_4$ 3-Оксинафталевый ангидрид		Щелочное плавление 3-сульфонафталевой или 4-хлорнафталевой кислоты	287	—	*61, 67, 105, 176, 177, 187, 839*

$C_{12}H_6O_4$ 2-Оксинафталевый ангидрид	O; OC CO; OH	Щелочное плавление 2-сульфонафталевой кислоты	256—257	—	*67, 177, 191, 400*
$C_{12}H_6O_5$ 3,6-Диоксинафталевый ангидрид	O; OC CO; HO OH	Щелочное плавление 3,6-дисульфонафталевой кислоты при 230 °C	330 [т. пл. имида 395 (разл.)]	—	*200*
$C_{12}H_6O_5$ 3,4-Диоксинафталевый ангидрид	O; OC CO; OH; OH	Нитрование 3-оксинафталевого ангидрида, восстановление 4-нитросоединения и далее через диазосоединение	330	—	*104, 105*
$C_{12}H_6Cl_2$ 9,10-Дихлораценафтилен	ClC═CCl	Кипячение 9,9,10,10-тетрахлораценафтена с Zn-пылью	138—138,5	63	*1124*
$C_{12}H_6Cl_4$ 2,4,5,7-Тетрахлораценафтен	Cl Cl; Cl Cl	Из 4,5-дихлор-2,7-диаминоаценафтена через диазосоединение	216—217	57	*1108*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_6Cl_4$ 9,9,10,10-Тетрахлораценафтен	$Cl_2C—CCl_2$	Действие PCl_5 на аценафтенхинон	101,5—102,5	57	*1124*
$C_{12}H_6Br_2$ 4,9-(или 10)-Дибромаценафтилен	HC═CBr, Br	Бромирование 9-(или 10)-бромаценафтилена	—	—	*44*
$C_{12}H_6Br_4$ X,X,9,10-Тетрабромаценафтен	—	1. Бромирование аценафтена в $CHCl_3$	169—170 (разл.)	—	*408, 1185*
		2. Бромирование 9,10-дибромаценафтена в CS_2	161—162	—	*277*
$C_{12}H_7Cl$ 9-Хлораценафтилен	HC═CCl	Действие спиртовой щелочи на 9,10-дихлораценафтен	19—20 (т. пл. пикрата 148)	60	*41, 453*
$C_{12}H_7Cl_3$ 2,4,5-Трихлораценафтен	Cl, Cl Cl	Хлорирование аценафтена	175—200	76	*1201, 1310*

$C_{12}H_7Cl_5$ 3,4,5,9,10-Пента-хлор-3,4-дигидро-аценафтен	ClHC—CHCl (Cl, Cl, Cl)	1. Хлорнрованне аценафтеиа смесью Cl_2+SO_2 2. Нагревание гексахлорацеиафтена в CH_3COOH	204—205	45	*415*, *704*
$C_{12}H_7Br$ 9-Бромацеиафтилеи	HC═CBr	Нагреваине 9,10-дибромацеиафтеиа со щелочью	—	—	*44*
$C_{12}H_7Br_3$ X,9,10-Трибромаце-нафтен	—	Бромирование 9,10-дибромаценафтеиа	88—90	—	*277*
$C_{12}H_7Br_5$ 3,4,5,9,10-Пента-бром-3,4-дигидро-аценафтеи	BrHC—CHBr (Br, Br, Br)	Бромирование ацеиафтеиа	160—162	44	*414*, *704*
$C_{12}H_8O$ Ацеиафтеион	H_2C—CO	1. Из аценафтенхиноиа через 10,10-дихлораце-иафтеиои восстаиовлением 2. Из хлораигидрида нафтилуксусиой кислоты в присутствии $AlCl_3$ 3. Окислеиие аценафтенола.	121 (т. пл. оксима 183—184) 248	45 78,6 —	*22*, *49*, *155*, *190*, *198*, *213*, *218*, *227*, *246*, *277*, *370*, *375*, *812*, *938*, *951*, *963*, *1125*, *1314* *377*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_8O_2$ 9,10-Диоксиаценафтилен	HO—C═C—OH	Восстановление аценафтенхинона	254	—	*377*
$C_{12}H_8O_2$ 7-Оксиаценафтенон-10	H_2C—CO, HO	Сплавление 4,5-бензкумаранона с $AlCl_3$ при 180—190 °C	156—157	—	*648*
$C_{12}H_8O_2 \cdot H_2O$ 1,8-Нафтальальдегид	OHC CHO	Окисление аценафтиленгликоля тетраацетатом свинца	130—130,4	—	*395*
$C_{12}H_8O_2$ Нафталид	O, OC CH_2	1. Действие концентрированной щелочи на нафтальальдегидную кислоту в присутствии формалина	156,6—157,2	95	*288, 460, 567, 1014, 1092*
		2. Восстановление нафталевого ангидрида над меднохромовым катализатором		—	
		3. Озонолиз аценафтилена		—	
$C_{12}H_8O_3$ 1,8-Нафтальальдегидная кислота	OHC COOH	Действие концентрированной щелочи на аценафтенхинон	167 (т. пл. метилового эфира 105)	82	*9, 22, 424—426, 460*

$C_{12}H_8O_4$ 4-Оксинафтальальдегидная кислота	OHC COOH OH	Нагревание 4-бромаценафтенхинона с раствором NaOH при 150 °C	Т. пл. фенилгидразона 219; т. пл. диметилового эфира 183	—	*23*
$C_{12}H_8O_4$ 2,6-Нафталиндикарбоновая кислота	HOOC COOH	Изомеризация соли нафталевой кислоты под давлением	~300	79,5	*905*, *1227*, *1228*
$C_{12}H_8O_6$ 3,4-Диоксинафталевая кислота	HOOC COOH OH OH	Щелочное плавление 3,4-дисульфонафталевой кислоты	Т. пл. ангидрида 330; т. пл. диметилового эфира 280; т. пл. анилида 363	—	*105*, *200*
$C_{12}H_8Cl_2$ 9,10-Дихлораценафтен	ClHC—CHCl	Действие хлора на аценафтилен или хлорирование аценафтена	115	—	*41*, *453*, *879*, *906*
$C_{12}H_8Cl_2$ 4,5-Дихлораценафтен	Cl Cl	Хлорирование аценафтена	169—170	60—75	*86*, *416*, *707*, *735*, *1310*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_8Cl_6$ 1,2,3,4,5,10-Гекса-хлор-1,2,3,4-тетрагидроаценафтен	H_2C—CHCl, Cl, Cl, H, Cl, H, Cl H Cl	Хлорирование аценафтена в CH_3COOH	150 (разл.) (т. пл. получаемой при окислении 4,5-дихлор-нафталевой кислоты 327—328)	42	*415*
$C_{12}H_8Br_2$ 4,5-Дибромаценафтен	Br Br	Бромирование аценафтена парами брома в спирте	140 (т. кип. 203/3 *мм*)	—	*416*, *1184*
$C_{12}H_8Br_2$ 9,10-Дибромаценафтен	BrHC—CHBr	1. Действие брома на аценафтилен 2. Бромирование аценафтена на свету	124—125	80	*44*, *303*, *453*, *733*, *811*, *879*, *940*, *976*
$C_{12}H_8Br_2$ 4,10-Дибромаценафтен	H_2C—CHBr, Br	Действие PBr_3 на 4-бромаценафтенол-10	100—101	—	*44*, *405*, *408*, *409*, *564*

$C_{12}H_8Br_2$ 4,9-Дибромаценафтен	BrHC—CH_2; Br	Бромирование 9-ацетоксиаценафтена	117,5—120,5	75	*405, 564, 859, 1181*
$C_{12}H_8Br_4$ Тетрабромдигидроаценафтен	—	Действие щелочи на 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,3,4,9,10-гексабромаценафтен	180—181	—	*168, 277, 408, 569*
$C_{12}H_8Br_6$ 1,2,3,4,5,10-Гексабром-1,2,3,4-тетрагидроаценафтен	H_2C—CHBr; Br; Br; Br; Br; Br	Бромирование аценафтена в $CHCl_3$ или CCl_4	162—163 (разл.)	40—50	*44, 168, 414, 569*
$C_{12}H_8I_2$ (?) 2,4-Дииодаценафтен	I; I	Иодирование аценафтена ICl	—	—	*1186, 1187*
$C_{12}H_8I_2$ 4,5-Дииодаценафтен	I; I	Из 4-иод-5-аминоаценафтена через диазосоединение	155—156	57,5	*1187*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_9N$ Аценафтеимии	NH, HC, CH	Восстаиовление диоксима аценафтеихинона цинковой пылью	97	—	*371*
$C_{12}H_9N_3$ 3,4-Триазолоаценафтен	N, N, HN	Действие HNO_2 на 3-амиио-4-бензальсульфамидоаценафтеи	285—287	75	*1112*
$C_{12}H_9N_3$ 4-Аценафтилазид	N_3	Действие азида иатрия иа диазотироваиный 4-амииоацеиафтен в присутствии H_2SO_4	66—68	—	*86*
$C_{12}H_9Cl$ 9-Хлорацеиафтен	H_2C—CHCl	1. Хлорироваиие ацеиафтеиа на ярком солиечиом свету 2. Действие HCl на аценафтенол-9	41—43	90—95	*303*, *507*

$C_{12}H_9Cl$ 4-Хлорацеиафтеи	Cl	Хлорироваиие аценафтеиа: 1) хлором 2) хлористым сульфурилом	69—70 (т. пл. пикрата 138)	60 70	*48, 170, 399, 402, 409, 735, 738, 894, 1036, 1154*
$C_{12}H_9Cl$ 2-Хлораценафтен	Cl	Из 2-амииоацеиафтеиа по Зандмейеру	76—77	72—81	*86, 1036, 1180*
$C_{12}H_9Cl$ 3-Хлораценафтен	Cl	Так же, как 2-нзомер	26—27 (т. кнп. 151—152/7 *мм*; т. пл. пикрата 79—80)	—	*175, 190, 1036*
$C_{12}H_9Br$ 4-Бромаценафтен	Br	Бромироваиие ацеиафтеиа в хлороформе, спнрте	55—58 (т. кнп. 335; т. пл. пикрата 1:1 137)	90—95	*23, 48, 398, 399, 526, 564, 651, 1035, 1036 1154*
$C_{12}H_9Br$ 2-Бромаценафтеи	Br	Из 2-амнноаценафтеиа по Заидмейеру	78	72—81	*86, 976, 1035, 1036, 1105*

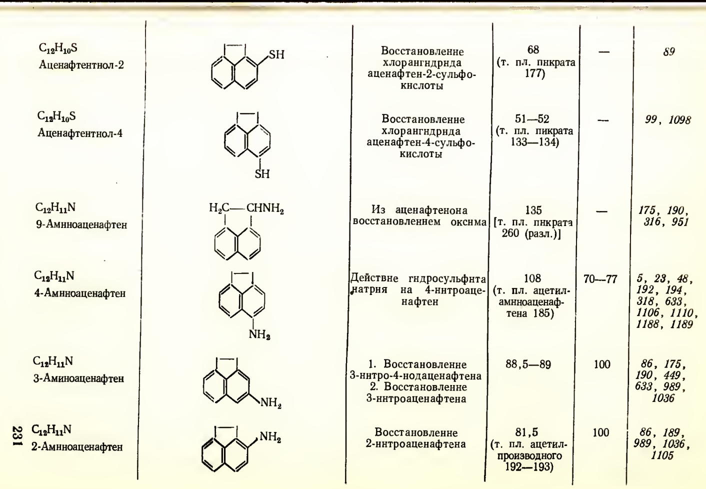
Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_9Br$ 9-Бромаценафтен	H_2C—CHBr	1. Действие HBr на аценафтенол-9 2. Бромирование аценафтена на ярком солнечном свету	73	—	*303, 313, 405, 651, 726, 811, 1164, 1183*
$C_{12}H_9Br$ 3-Бромаценафтен	Br	Из 3-аминоаценафтена через диазосоединение	66,5—66,7	44	*1036, 1105*
$C_{12}H_9I$ 4-Иодаценафтен	I	1. Из 4-аминоаценафтена через диазосоединение 2. Иодирование аценафтена в присутствии окиси ртути	63—63,5 (т. пл. пикрата 100)	—	*48, 398, 399, 402, 526, 633*
$C_{12}H_9I$ 3-Иодаценафтен	I	Из 3-аминоаценафтена через диазосоединение	88—90	—	*86*
$C_{12}H_9I$ 2-Иодаценафтен	I	Из 2-аминоаценафтена через диазосоединение	87	—	*86*

$C_{12}H_9F$ 2-Фтораценафтен		1. Из 2-аминоаценафтена по борфтордиазоиневому методу Шнмаиа 2. Восстаиовление 2-фторацеиафтеиона-9	98 (т. пл. пикрата 137—138)	77 —	700, 967
$C_{12}H_9F$ 3-Фтораценафтен		Так же, как 2-нзомер	57—58	16,8	700
$C_{12}H_9F$ 4-Фтораценафтен		Так же, как 2-изомер	94—95 (т. пл. пикрата 152—153)	37,8	700
$C_{12}H_{10}O$ 2-Оксиацеиафтен		1. Диазотироваиие 2-амниоацеиафтеиа 2. Щелочиое плавленне аценафтеи-2-сульфокнс-лоты	151—151,5	— 90	86 1116
$C_{12}H_{10}O$ 4-Оксиаценафтен		Нагреваиие 4-аминоаценафтеиа с минеральиыми кислотами или кислыми солями в автоклаве при 200—225 °С	146	—	95, 449, 564, 634, 657, 1113, 1117

Продолжение

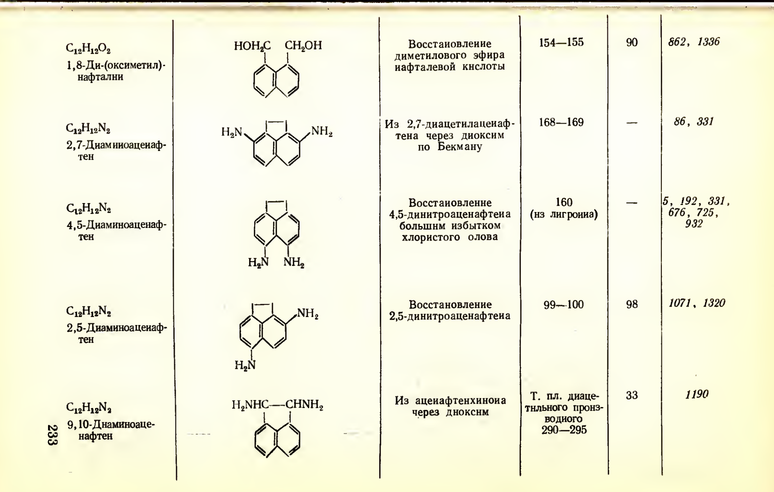
Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_{10}O$ 9-Оксиаценафтен	H_2C—CHOH	Окисление аценафтена суриком в CH_3COOH (через аценафтилацетат)	148	70	*212*, *233*, *383*, *564*, *689*, *951*
$C_{12}H_{10}O_2$ 9,10-Диоксиаценафтен (Аценафтиленгликоль)	HOHC—CHOH	1. Окисление аценафтена SeO_2 при 150—200 °C 2. Восстановление аценафтенхинона 3. Из аценафтилена	210—212 (*цис*-изомер) 158—159 (*транс*-изомер)	— — 28	*234*, *271*, *277*, *367*, *369*, *395*, *794*, *906*, *1118*, *1200*
$C_{12}H_{10}O_2$ 4,5-Диоксиаценафтен	OH OH	Нагревание гидрохлорида 4,5-диаминоаценафтена с H_2O в автоклаве при 200 °C	196—199 (т. пл. диацетата 194—195)	—	*95*
$C_{12}H_{10}O_4$ Дигидронафталевая кислота	HOOC COOH	Восстановление нафталевой кислоты амальгамой натрия	При 150—160 желтеет; до 275 не плавится	—	*10*, *459*



$C_{12}H_{10}S$ Аценафтентиол-2	SH	Восстановление хлорангидрида аценафтен-2-сульфокислоты	68 (т. пл. пикрата 177)	—	*89*
$C_{12}H_{10}S$ Аценафтентиол-4	SH	Восстановление хлорангидрида аценафтен-4-сульфокислоты	51—52 (т. пл. пикрата 133—134)	—	*99*, *1098*
$C_{12}H_{11}N$ 9-Аминоаценафтен	H_2C—$CHNH_2$	Из аценафтенона восстановлением оксима	135 [т. пл. пикрата 260 (разл.)]	—	*175*, *190*, *316*, *951*
$C_{12}H_{11}N$ 4-Аминоаценафтен	NH_2	Действие гидросульфита натрия на 4-нитроаценафтен	108 (т. пл. ацетиламиноаценафтена 185)	70—77	*5*, *23*, *48*, *192*, *194*, *318*, *633*, *1106*, *1110*, *1188*, *1189*
$C_{12}H_{11}N$ 3-Аминоаценафтен	NH_2	1. Восстановление 3-нитро-4-иодаценафтена 2. Восстановление 3-нитроаценафтена	88,5—89	100	*86*, *175*, *190*, *449*, *633*, *989*, *1036*
$C_{12}H_{11}N$ 2-Аминоаценафтен	NH_2	Восстановление 2-нитроаценафтена	81,5 (т. пл. ацетилпроизводного 192—193)	100	*86*, *189*, *989*, *1036*, *1105*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_{11}N$ 5,6-Дигидро-4H-бенз[dl]изохинолин		Восстановление нафталимида	47,5—48 (т. пл. пикрата 228—230)	—	*50, 235, 236*
$C_{12}H_{11}N_3$ 1,2,3,4-Тетрагидроаценафто-(3,4)-1′,2′,3′-триазол		Из гидразона тетрагидроаценафтендиона-3,4	204—205,5	34	*1115*
$C_{12}H_{12}O$ Тетрафтенон-9		1. Из α-тетралилуксусной кислоты циклизацией в присутствии $AlCl_3$ 2. Окисление тетрафтена	102	40 60—75	*470, 518, 885, 914*
$C_{12}H_{12}O$ Тетрафтенон-4		1. Циклизация гидринденилпропионилхлорида в присутствии $AlCl_3$ 2. Окисление тетрагидроаценафтена 30% H_2O_2	85—86 (летуч с водяным паром)	36 —	*470, 518, 914, 885*



$C_{12}H_{12}O_2$ 1,8-Ди-(оксиметил)-нафталин	HOH_2C CH_2OH	Восстановление диметилового эфира нафталевой кислоты	154—155	90	*862, 1336*
$C_{12}H_{12}N_2$ 2,7-Диаминоаценафтен	H_2N NH_2	Из 2,7-диацетилаценафтена через диоксим по Бекману	168—169	—	*86, 331*
$C_{12}H_{12}N_2$ 4,5-Диаминоаценафтен	H_2N NH_2	Восстановление 4,5-динитроаценафтена большим избытком хлористого олова	160 (из лигроина)	—	*5, 192, 331, 676, 725, 932*
$C_{12}H_{12}N_2$ 2,5-Диаминоаценафтен	NH_2 H_2N	Восстановление 2,5-динитроаценафтена	99—100	98	*1071, 1320*
$C_{12}H_{12}N_2$ 9,10-Диаминоаценафтен	H_2NHC—$CHNH_2$	Из аценафтенхинона через диоксим	Т. пл. диацетильного производного 290—295	33	*1190*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_{12}N_2$ 3,4-Диаминоаценафтен	NH_2, NH_2	1. Восстановление 4-амино-3-нитроаценафтена 2. Восстановление 3-бензолазо-4-аминоаценафтена	140—142 (т. пл. продукта конденсации с фенантренхиноном 293)	—	*192, 637*
$C_{12}H_{12}Br_2$ Дибромтетрагидроаценафтен	Br, Br	Действие 2 *моль* брома на тетрагидроаценафтен	138 (из бензола)	—	*466*
$C_{12}H_{14}O$ Тетрафтенол-1	OH	Действие металлического натрия в амиловом спирте на перекись тетрафтенила	129 (из циклогексана)	60	*885*
$C_{12}H_{14}O_2$ 1-Гидроперекись тетрафтенила	OOH	Пропускание тока кислорода в тетрафтен в кварцевой колбе 80—100 *ч* при 30—40 °C	Масло (плотность 1,23 *г/см*^{3}; $n_D^{20} = 1,5805$)	—	*885*
$C_{12}H_{14}O_2$ *цис*-1,2,3,4-Тетрагидроаценафтиленгликоль	HOHC—CHOH	Гидрирование *цис*-аценафтиленгликоля под давлением над платиной	92,5—93	—	*367*

$C_{12}O_3Cl_6$ Гексахлорнафталевый ангндрнд		Хлорнрование иафталевого ангидрида при 180 °C в прнсутствии большого колнчества $SbCl_5$	205	—	*32, 558*
$C_{12}O_3Br_6$ Гексабромнафталевый аигидрид		Нагреванне иафталевого аигндрнда с бромом до 180—200 °C	267	—	*741*
$C_{12}H_2O_3Cl_4$ 2,4,5,7-Тетрахлориафталевый аигидрнд		Окнсление тетрахлораценафтеиа	233—234	20	*1108*
$C_{12}H_2O_3Cl_4$ X,X,X,X-Тетрахлорнафталевый аигидрид	—	Хлорнроваине иафталевого аигидрида в дымящей H_2SO_4	235—236	—	*558*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_3O_3Cl_3$ 2,4,5-Трихлорнафталевый ангидрид		Окисление 2,4,5-трихлораценафтилена	223—224	42,7	*415, 1201*
$C_{12}H_3O_3Cl_3$ 3,4,5-Трихлорнафталевый ангидрид		Из 4,5-дихлорнафталь-3-сульфокислоты действием $HCl + NaClO_3$	234—235	90	*1201, 1310*
$C_{12}H_3O_3Cl_3$ X,X,X-Трихлорнафталевый ангидрид	—	Хлорирование нафталевого ангидрида	183—185	—	*558*
$C_{12}H_3O_3Br_3$ 2,4,5-Трибромнафталевый ангидрид		Окисление 2,4,5-трибромаценафтилена	222—223	70,7	*414*

$C_{12}H_3O_3Br_3$ X,X,X-Трибромнафталевый ангидрид	—	Нагревание нафталевого ангидрида 15 *ч* с бромом в присутствии железа	232	—	*247*
$C_{12}H_3O_3I_3$ X,X,X-Трииодиафталевый ангидрид	—	Вместе с моноиодиафталевым ангидридом при нагревании нафталевого ангидрида с иодом в дымящей H_2SO_4 при 200 °C	256—257	—	*558*
$C_{12}H_4O_2Cl_2$ 4,5-Дихлораценафтенхинон	OC—CO Cl Cl	Окисление 4,5-дихлораценафтена	303—305	—	*412, 707*
$C_{12}H_4O_2Br_2$ 4,5-Дибромаценафтенхинон	OC—CO Br Br	Окисление 4,5-дибромаценафтена	258—259	—	*412, 416*
$C_{12}H_4O_3Cl_2$ 3,6-Дихлорнафталевый ангидрид	O OC CO Cl Cl	Нагревание натриевой соли нафталь-3,6-дисульфокислоты с PCl_5	253 (т. пл. фенилгидразона 232—233)	—	*200*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_4O_3Cl_2$ 3,5-Дихлорнафталевый ангидрид		Окисление 3,5,10-трихлораценафтилена	173—174 (т. пл. имида 327—328)	95	*415, 1310*
$C_{12}H_4O_3Cl_2$ 4,5-Дихлорнафталевый ангидрид		Окисление 4,5-дихлораценафтена хромпиком в CH_3COOH	327—328	80—83	*412, 415, 704, 1310*
$C_{12}H_4O_3Br_2$ 4,5-Дибромнафталевый ангидрид		Окисление 4,5-дибромаценафтена хромпиком в CH_3COOH	260	—	*412, 414, 704*

$C_{12}H_4O_3Br_2$ 3,5-Дибромнафталевый ангидрид		Окисление 3,5,10-трибромаценафтилена	206	73,2	*414*
$C_{12}H_4O_6N_2$ 3,6-Динитроаценафтенхинон		Нитрование аценафтенхинона	—	—	*168, 296, 622*
$C_{12}H_4O_6N_2$ 4,5-Динитроаценафтенхинон		Нитрование аценафтенхинона в конц. H_2SO_4	>300 (разл.)	—	*168, 622*
$C_{12}H_4O_7N_2$ 4,5-Динитронафталевый ангидрид		1. Нитрование 4-нитронафталевого ангидрида 2. Окисление 4,5-динитроаценафтена	323—325	—	*61, 247, 622*

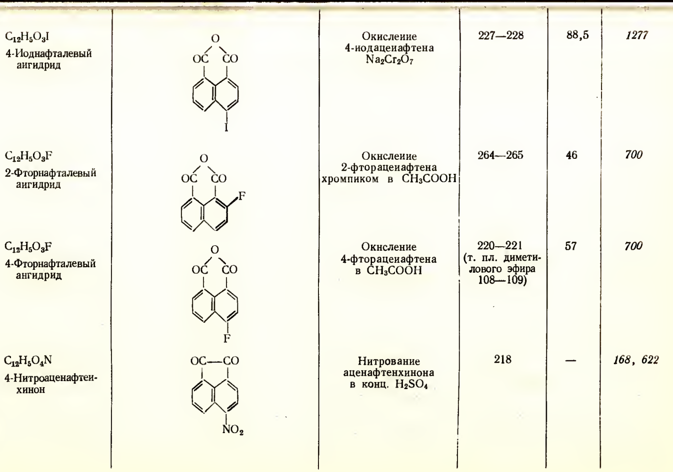
Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_4O_7N_2$ 3,6-Динитронафталевый ангидрид	O; OC CO; O_2N NO_2	Нитрование нафталевого ангидрида HNO_3 в H_2SO_4	214	—	*187*
$C_{12}H_4O_9N_2$ 3,6-Динитро-4,5-диоксинафталевый ангидрид	O; OC CO; O_2N NO_2; HO OH	Окисление 4,5-дихлор-3,6-динитроаценафтена $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH	192—193	—	*319*
$C_{12}H_5OBr_3$ 4,10,10-Трибромаценафтенон-9	OC—CBr_2; Br	Бромирование 4-бромаценафтенола-9	195	—	*564*
$C_{12}H_5O_2Cl$ 4-Хлораценафтенхинон	OC—CO; Cl	Окисление 4-хлораценафтена	212—213	—	*61*, *237*, *1216*

$C_{12}H_5O_2Br$ 4-Бромаценафтенхинон		Окисление 4-бромаценафтена хромпиком в CH_3COOH	194 (т. пл. гидразона 153; т. пл. дигидразона 134)	10—20	*23, 46, 246, 408, 416*
$C_{12}H_5O_2I$ 4-Иодаценафтенхинон		Так же, из 4-иодаценафтена	253	46,1	*1277*
$C_{12}H_5O_3Cl$ 2-Хлорнафталевый ангидрид		Из нафталь-2-сульфокислоты и PCl_5	246—247	—	*67*
$C_{12}H_5O_3Cl$ 3-Хлорнафталевый ангидрид		Действие PCl_5 на натриевую соль нафталь-3-сульфокислоты	315	—	*67*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_5O_3Cl$ 4-Хлорнафталевый ангидрид	O, OC, CO, Cl	1. Окисление 4-хлораценафтена 2. Из нафталь-4-сульфокислоты	216—217 (т. пл. имида 278)	94	*61, 67, 170, 237, 416*
$C_{12}H_5O_3Br$ 4-Бромнафталевый ангидрид	O, OC, CO, Br	Окисление 4-бромаценафтена хромпиком в CH_3COOH	221,5—223	95	*23, 44, 193, 247, 416, 856, 1185*
$C_{12}H_5O_3Br$ 2-Бромнафталевый ангидрид	O, OC, CO, Br	Действие PBr_5 на нафталь-2-сульфокислоту	253—254	—	*67, 1035*
$C_{12}H_5O_3Br$ 3-Бромнафталевый ангидрид	O, OC, CO, Br	Длительное нагревание нафталевого ангидрида с бромом при 150 °C в запаянной трубке	211—212 (т. пл. имида 316)	—	*247, 558*



$C_{12}H_5O_3I$ 4-Иоднафталевый ангидрид		Окисление 4-иодаценафтена $Na_2Cr_2O_7$	227—228	88,5	*1277*
$C_{12}H_5O_3F$ 2-Фторнафталевый ангидрид		Окисление 2-фтораценафтена хромпиком в CH_3COOH	264—265	46	*700*
$C_{12}H_5O_3F$ 4-Фторнафталевый ангидрид		Окисление 4-фтораценафтена в CH_3COOH	220—221 (т. пл. диметилового эфира 108—109)	57	*700*
$C_{12}H_5O_4N$ 4-Нитроаценафтенхинон		Нитрование аценафтенхинона в конц. H_2SO_4	218	—	*168, 622*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_5O_4Br$ 4-Бром-3-оксинафталевый ангидрид		Бромирование 3-оксинафталевого ангидрида	286 (т. пл. имида 237—238)	—	*104*
$C_{12}H_5O_5N$ 4-Нитронафталевый ангидрид		Окисление 4-нитроаценафтена	Т. пл. имида 284; т. пл. дитилового эфира 86	—	*23, 168, 622, 726, 1102, 1198*
$C_{12}H_5O_5N$ 3-Нитронафталевый ангидрид		Нитрование нафталевого ангидрида в H_2SO_4	247—249	—	*23, 187*
$C_{12}H_5O_5N$ 2-Нитронафталевый ангидрид		Окисление 2-нитроаценафтена хромовой кислотой	190—200	—	*86*

$C_{12}H_5ClBr_2$ 2,4-Дибром-5-хлор-аценафтилен	HC=CH, Br, Cl, Br	Дегидробромирование 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,3,4,9-пентабром-5-хлораценафтена щелочью	145	65	*440*
$C_{12}H_5ClBr_2$ 3,9-(или 10)-Дибром-5-хлораценафтилен	HC=CBr, Br, Cl	Дегидробромирование 3,4-дигидро-3,4,9,10-тетрабром-5-хлораценафтена щелочью	167—168	70	*440*
$C_{12}H_6ON_2$ 9-Диазоаценафтенон-10	OC—CN$_2$	Окисление *пери*-нафтоилгидразометилена окисью ртути	92—94	—	*53, 654*
$C_{12}H_6OCl_2$ 9,9-Дихлораценафтенон-10	OC—CCl$_2$	Действие PCl_5 на аценафтенхинон	146	83	*175, 190, 370, 1124*
$C_{12}H_6OBr_2$ 9,9-Дибромаценафтенон-10	Br$_2$C—CO	Действие брома на 9-диазоаценафтенон-10 в $CHCl_3$	160—161	—	*53, 37?*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °С	Выход %	Литература
$C_{12}H_6O_2N_2$ Аценафтен-9,10-фуроксан	O; N N→O; C—C	Действие NaClO на аценафтенхинондиоксим	199	—	*622*
$C_{12}H_6O_2Cl_2$ Нафталилхлорид	ClOC COCl	Действие PCl_5 на нафталевый ангидрид в растворе $POCl_3$	84—86	68	*63*, *181*, *182*
$C_{12}H_6O_2S$ Нафталилсульфид	S; OC CO	Действие H_2S на кипящий раствор хлорангидрида нафталевой кислоты в ксилоле	205—206	—	*85*
$C_{12}H_6O_5S$ Аценафтенхинон-4-сульфокислота	OC—CO; SO_3H	Окисление аценафтен-4-сульфокислоты	105	—	*121*
$C_{12}H_6O_5S$ Аценафтенхинон-2-сульфокислота	OC—CO; SO_3H	Окисление аценафтен-2-сульфокислоты	Т. пл. анилиновой соли >400	—	*121*

$C_{12}H_6O_6S$ 3-Сульфонафталевый ангидрид		Действие олеума иа иафталевый ангидрид	198	—	*67, 177, 187, 404, 435*
$C_{12}H_6O_6S$ 2-Сульфонафталевый аигндрнд		Окнслеиие аценафтен-2-сульфокнслоты $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH	Т. пл. анилииовой солн 290 (разл.)	—	*67*
$C_{12}H_6O_9S_2$ 3,6-Днсульфоиафталевый аигндрид		Сульфироваиие нафталевого ангидрида олеумом при 230 °C	Т. пл. 3,6-днхлорнафталевого ангидрида (получаемого действием PCl_5) 253	—	*200*
$C_{12}H_6O_9S_2$ 2,6-Днсульфоиафталевый ангидрнд		Сульфированне иафталевого ангидрида при 200—300 °C	220	—	*404*
$C_{12}H_6O_{10}N_2$ X,X-Динитро-3,4-днокснафталевая кнслота	—	Действие HNO_3 иа 3,4-днокснафталевую кислоту	Ангидрнд разлагается прн 272	—	*146*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_7OCl$ 9-Хлораценафтенон-10	ClHC—CO, Br-free naphthalene ring	Действие HCl на 9-диазоаценафтенон-10	109—110	—	*53, 372*
$C_{12}H_7OBr$ 9-Бромаценафтенон-10	BrHC—CO	Бромирование аценафтенона в CS_2	112	—	*370*
$C_{12}H_7OBr$ 4-Бромаценафтенон-9	OC—CH_2; Br	Окисление 4-бромаценафтенола-9 CrO_3	176—177	—	*564*
$C_{12}H_7OBr$ 4-Бромаценафтенон-10	H_2C—CO; Br	Окисление 4-бромаценафтенола-10	132—133	—	*564*
$C_{12}H_7OF$ 2-Фтораценафтенон-9	OC—CH_2; F	Циклизация хлорангидрида 2-фтор-1-нафтилуксусной кислоты в присутствии $AlCl_3$	155 (т. кип. 166—168/1 *мм*)	—	*967*

$C_{12}H_7O_2N$ Нафталимид	NH OC CO	Нагревание нафталевого ангидрида с водным аммиаком при атмосферном или повышенном давлении	300	—	*32, 50, 81, 235, 236, 279, 419, 435, 1005*
N-Замещенные нафталимида	NR OC CO	Нагревание нафталевого ангидрида с соответствующими аминами	—	—	*1241—1245, 1248, 1249, 1251, 1254, 1258*
$C_{12}H_7O_2N$ Аценафтенхинонмонооксим	OC—C=NOH	Действие HNO_2 на аценафтилен	—	—	*1219*
$C_{12}H_7O_2N$ 4-Нитроаценафтилен	HC=CH NO_2	Нагревание 4-нитро-9-бромаценафтена в пиридине	113—114,5	76,7	*859, 1181*
$C_{12}H_7O_3N$ 3-Оксинафталимид	NH OC CO OH	Нагревание 3-оксинафталевого ангидрида с NH_3 в спирте	Кристаллизуется из разбавленной CH_3COOH; не плавится	—	*187*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_7O_3N$ 4-Оксинафталимид	NH, OC CO, OH	Из 4-оксинафталевого ангидрида и аммиака	>350 (возгоняется при 325/0,4 *мм*)	—	*863*
$C_{12}H_7O_3N$ 4-Аминонафталевый ангидрид	O, OC CO, NH_2	Восстановление 4-нитронафталевой кислоты	200	—	*23, 1236*
$C_{12}H_7O_3N$ 3-Аминонафталевый ангидрид	O, OC CO, NH_2	Восстановление 3-нитронафталевой кислоты	290—292	—	*23, 187, 839*
$C_{12}H_7O_3N$ N-Оксинафталимид	N–OH, OC CO	Конденсация нафталевого ангидрида с гидроксиламином	276—277,5	—	*889, 1037*

$C_{12}H_7O_4N$ 3,6-Диоксинафталимид	NH, OC, CO, HO, OH	Нагревание диоксинафталевого ангидрида с водным аммиаком	395 (разл.)	—	*200*
$C_{12}H_7O_4N$ 5-Нитронафталид	O, H_2C, CO, NO_2	Нитрование нафталида в конц. H_2SO_4	204	96	*1268*
$C_{12}H_7O_5N$ 4-(или 5)-Нитронафтальальдегидная кислота	OHC, COOH, NO_2	Действие 30%-ного KOH на 4-нитроаценафтенхинон	245—247	—	*168*
$C_{12}H_7O_6N$ 2-Нитронафталевая кислота	HOOC, COOH, NO_2	Окисление 2-нитроаценафтена хромовой кислотой	173—175	—	*80*
$C_{12}H_7ClBr_4$ 3,4,9,10-Тетрабром-5-хлор-3,4-дигидроаценафтен	BrHC—CHBr, H, Br, Cl, H, Br	Бромирование 4-хлораценафтена	155 (разл.)	—	*440*

Продолжение

Эмпирнческая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_8ON_2$ 9-Гндразоаценафте-нон-10	OC—CNH=NH	Взанмодействне аценафтенхннона с гндразнном	140 (прн 165 отщепляет азот)	—	*53, 372*
$C_{12}H_8O_2N_2$ 3-Аминонафталнмнд	NH, OC, CO, NH_2	Нагреванне 3-окснафталевого ангндрнда с аммнаком под давленнем прн 200 °C	335	—	*82, 839*
$C_{12}H_8O_2N_2$ N-Аминонафталнмнд	N—NH_2, OC, CO	Действне гидразинсульфата на нафталевый ангндрнд	262	—	*346, 926, 995*
$C_{12}H_8O_2N_2$ 4-Амннонафталимид	NH, OC, CO, NH_2	Восстановленне 4-ннтрофталнмнда $SnCl_2$	>360	86	*758, 1016, 1249, 1250, 1253*

$C_{12}H_8O_2N_2$ Нафтальгидразид	HN—NH, OC CO	Нагревание нафталевого ангидрида с 1,5 *моль* гидразина в спирте	244—255	—	*926*
$C_{12}H_8O_3N_2$ 3,6-Диаминонафталевый ангидрид	O, OC CO, H_2N, NH_2	Нагревание 3,6-диаминонафталимида с 60%-ной H_2SO_4	Не плавится до 450	—	*200*
$C_{12}H_8O_3S$ 4,5-Аценафтсультон	O_2S—O	Из 4-амино-5-аценафтенсульфокислоты через диазосоединение	173 (из спирта)	—	*119*
$C_{12}H_8O_4N_2$ 4,5-Динитроаценафтен	O_2N NO_2	1. Действие конц. HNO_3 на аценафтен в CH_3COOH 2. Нитрование аценафтена в дихлорэтане	220—224	70	*5, 146, 192, 725, 889, 1101*
$C_{12}H_8O_4N_2$ 2,5-Динитроаценафтен	NO_2, O_2N	Нитрование 2-нитроаценафтена	Разлагается при 205—206	—	*86, 889, 1055, 1322*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_8O_4N_2$ 2,7-Дининтроаценафтен	O_2N, NO_2	Нитрованне 2-нитроаценафтена	155—156	—	*86*
$C_{12}H_8ClBr_5$ 4-Бром-5-хлораценафтен	Cl, Br	Хлорнрованне 4-бромаценафтена SO_2Cl_2	153—155	—	*412*
$C_{12}H_8ClBr_5$ 1,2,3,4,9-(нлн 10)-Пентабром-5-хлор-1,2,3,4-тетрагидроаценафтен	H_2C—CHBr, Br, Br, H, Br, H, Cl, H, Br	Бромирование 4-хлораценафтена	154—156 (разл.)	—	*440*
$C_{12}H_8ClI$ 4-Хлор-5-иодаценафтен	Cl, I	Из 4-хлор-5-амнноаценафтена через диазосоединение	132—133	92,5	*1187*

$C_{12}H_8ClF$ 4-Хлор-5-фтораценафтен	F Cl	1. Хлорирование 4-фтораценафтена	125—126	58,3	*700*
		2. Из 4-хлор-5-аминоаценафтена по борфтордиазониевому методу Шимана		12,7	*700*
$C_{12}H_9ON$ 2,3-Дигидронафт-[8,1-*cd*] пиридон-1	NH OC CH$_2$	Восстановление нафталимида	Т. пл. хлороплатината 172 (разл.)	40	*50, 235, 236*
$C_{12}H_9OCl$ 3-Хлораценафтенол-4	Cl OH	Действие SO_2Cl_2 на 4-оксиаценафтен	61—62	48	*657*
$C_{12}H_9OCl$ 5-Хлораценафтенол-4	Cl OH	Из 4-амино-5-хлораценафтена через диазосоединение	123 (из уксусной кислоты)	—	*61*
$C_{12}H_9OBr$ 4-Бромаценафтенол-9	HOHC—CH$_2$ Br	Омыление 4-бром-9-ацетоксиаценафтена 1,5 н. KOH в CH_3OH	163—164	—	*564*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_9OBr$ 4-Бромацеиафте-иол-10	H_2C—CHOH, Br	Омыление 4-бром-10-ацетоксиаце-нафтеиа	148—149	—	*564*
$C_{12}H_9O_2N$ 2-Ннтроаценафтеи	NO_2	Ннтрование аценафтена диацетилортоазотной кислотой	151,5	15—24	*65*, *86*, *190*, *989*, *1105*, *1320*
$C_{12}H_9O_2N$ 3-Нитроацеиафтен	NO_2	Из 4-амино-3-нитроаце-нафтеиа через диазосоеднненеие	132,2—133,2	—	*1036*
$C_{12}H_9O_2N$ 4-Нитроаценафтеи	NO_2	Действие коиц. HNO_3 иа аценафтеи в уксусной кислоте или дихлорэтаие	106	—	*3—5*, *23*, *146*, *157*, *158*, *192*, *318*, *720*, *889*, *957*, *1106*, *1107*
$C_{12}H_9O_2N_3$ 3,6-Диамииoнафтал-нмнд	NH, OC, CO, H_2N, NH_2	Нагреваиие 3,6-диоксиифталевого ангидрида с водным аммиаком под давлением при 200—210 °C	406 (разл.)	—	*200*

$C_{12}H_9O_3N$ 4-Окси-3-нитроаценафтен	OH, NO_2	Нагревание 3-нитро-4-ацетиламиноаценафтена с спиртовым NaOH	148 (из лигроина)	—	*192*
$C_{12}H_9O_4N$ 2-Нитроаценафтиленгликоль	HOHC—CHOH, NO_2	Окисление 2-нитроаценафтена хромовой кислотой	137—138	—	*86*
$C_{12}H_9Cl_2As$ 4-Аценафтилдихлорарсин	$AsCl_2$	Из диазотированного 4-аминоаценафтена через аценафтенарсиновую кислоту с PCl_3	88—90	55	*1109*
$C_{12}H_9Br_2As$ 4-Аценафтилдибромарсин	$AsBr_2$	Так же, с PBr_3	72—73	56	*1109*
$C_{12}H_9I_2As$ 4-Аценафтилдииодарсин	AsI_2	Так же, с PI_3	95—96	30	*1109*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °С	Выход %	Литература
$C_{12}H_{10}O_2N_2$ 5-Нитро-2-аминоаценафтен	NH_2 O_2N	Восстановление 2,5-динитроаценафтена	181	—	*86*
$C_{12}H_{10}O_2N_2$ 3-Нитро-4-аминоаценафтен	NO_2 NH_2	Из 3-нитро-4-ацетиламиноаценафтена	222—224	85	*192, 633*
$C_{12}H_{10}O_2N_2$ 4-Амино-5-нитроаценафтен	O_2N NH_2	Нагревание 4-ацетамидо-5-нитроаценафтена с HCl	140—141	—	*725*
$C_{12}H_{10}O_2N_2$ 4-Нитро-2-аминоаценафтен	NH_2 NO_2	Из 4-нитро-2-формиламиноаценафтена	199—200 (из спирта)	—	*86*

$C_{12}H_{10}O_3S$ Ацеиафтен-4-сульфокислота	SO_3H	Сульфирование аценафтена при низкой температуре	Т. пл. сульфамида 222—223	—	*119, 176, 406*
$C_{12}H_{10}O_3S$ Аценафтеи-2-сульфокислота	SO_3H	Сульфирование ацеиафтена при 100 °C	87—89 (т. пл. сульфамнда 198—200; т. пл. метнлового эфира 122—123)	—	*89, 99, 176, 191, 400, 407, 1116*
$C_{12}H_{10}O_3S$ Ацеиафтен-3-сульфокислота	SO_3H	Сульфировaние 4-нитроаценафтена с последующнм удаленнем ннтрогруппы	Т. пл. сульфамнда 182—183	—	*687*
$C_{12}H_{10}O_6S_2$ Аценафтеи-4,5-днсульфокислота	HO_3S SO_3H	Сульфнрование аценафтеиа избытком конц. H_2SO_4 прн 100 °C	Т. пл. диамнда 282 (разл.) т. пл. диметилового эфира 170—171	—	*176*
$C_{12}H_{10}O_6S_2$ Аценафтен-2,6-дисульфокислота	HO_3S SO_3H	Сульфирование аценафтена нзбытком H_2SO_4 прн 20 °C	Т. пл. днамнда 301 (разл.)	—	*176*

17*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_{10}NCl$ 4-Хлор-5-аминоаценафтен	Cl NH_2	Восстановленне 4-нитро-5-хлораценафтена	145—146	47,5	*61, 688, 700*
$C_{12}H_{10}NBr$ 4-Бром-5-аминоаценафтеи	H_2N Br	Восстановление 4-бром-5-иитроаценафтеиа	133	—	*79*
$C_{12}H_{10}NI$ 4-Иод-5-аминоаценафтеи	I NH_2	Восстановленне 4-нод-5-ннтроаценафтеиа $SnCl_2$	107—108	66,3	*1187*
$C_{12}H_{10}N_2Cl_2$ 4,5-Днхлор-2,7-диаминоацеиафтен	H_2N NH_2 Cl Cl	Восстановление соответствующего диннтросоединения гндросульфнтом	232	92	*1108*

$C_{12}H_{11}ON$ 4-Окси-3-аминоаценафтен		Восстановление 4-окси-3-нитроаценафтена спиртовым раствором гидросульфита	159 (т. пл. гидрохлорида 275—278)	60	*192, 657*
$C_{12}H_{11}O_4P$ 9-Окси-9-аценафтиленфосфиновая кислота		Из аценафтенона и PCl_3	195	22,5	*1054*
$C_{12}HO_2NCl_6$ Гексахлорнафталимид		Нагревание гексахлорнафталевого ангидрида с водным аммиаком	260—261	—	*558*
$C_{12}H_2O_6N_2Cl_2$ 4,5-Дихлор-3,6-динитроаценафтенхинон		Нитрование 4,5-дихлораценафтенхинона	262—264 (дигидразон при 400 темнеет, но не плавится)	70	*319*
$C_{12}H_2O_6N_2Br_2$ 4,5-Дибром-3,6-динитроаценафтенхинон		Нитрование 4,5-дибромаценафтенхинона	287—288 (разл.) (из уксусной кислоты)	63	*319*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_3O_3ClBr_2$ 2,4-Дибром-5-хлор-нафталевый ангидрид	O; OC, CO; Br; Cl, Br	Окисление 2,4-дибром-5-хлораце-нафтилена	208—208,5	64	*440*
$C_{12}H_3O_4NCl_2$ 4,5-Дихлор-3-нитро-аценафтенхинон	OC—CO; NO_2; Cl, Cl	Нитрование 4,5-дихлораценафтен-хинона в H_2SO_4	200—201 (т. пл. дигидр-азона 280—282)	—	*319*
$C_{12}H_4O_2ClBr$ 4-Хлор-5-бромаце-нафтенхинон	OC—CO; Br, Cl	Окисление 4-хлор-5-бромаценафтена	—	40	*412*
$C_{12}H_4O_2ClI$ 4-Хлор-5-иодаценаф-тенхинон	OC—CO; Cl, I	Окисление 4-хлор-5-иодаценафтена хромпиком	280—281	58,7	*1187*

$C_{12}H_4O_3ClBr$ 5-Хлор-3-бром-нафталевый ангидрид	O, OC, CO, Br, Cl	Окисление 3,9-дибром-5-хloраценафтилена	205	89	*440*
$C_{12}H_4O_3ClBr$ 4-Хлор-5-бромнафталевый ангидрид	O, OC, CO, Br, Cl	Окисление 4-хлор-5-бромаценафтена	349—350	—	*412*
$C_{12}H_4O_3ClI$ 4-Хлор-5-иоднафталевый ангидрид	O, OC, CO, Cl, I	Окисление 4-хлор-5-иодаценафтена хромпиком	325—326	31,4	*1187*
$C_{12}H_4O_5NCl$ 4-Хлор-5-нитронафталевый ангидрид	O, OC, CO, O_2N, Cl	Окисление 4-хлор-5-нитроаценафтена	—	—	*688*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_4O_5NCl$ 4-Хлор-3-нитронафталевый ангидрид	O OC CO NO_2 Cl	Нитрование 4-хлорнафталевой кислоты	Т. пл. анилиновой соли 257	—	*105*
$C_{12}H_4O_5NBr$ 4-Бром-3-нитронафталевый ангидрид	O OC CO NO_2 Br	Нитрование 4-бромнафталевого ангидрида	232	—	*247*
$C_{12}H_4O_6Cl_2S$ 4,5-Дихлор-2-сульфонафталевый ангидрид	O OC CO SO_3H Cl Cl	Окисление 4,5-дихлораценафтен-2-сульфокислоты	229—230 (амид при 380—382 разлагается, не плавясь)	100	*295*

$C_{12}H_4O_6Cl_2S$ 4,5-Дихлор-3-сульфонафталевый ангидрид		Сульфирование 4,5-дихлорнафталевого ангидрида олеумом	—	94,5	*1201*
$C_{12}H_4O_6Br_2S$ 4,5-Дибром-3-сульфонафталевый ангидрид		Бромирование нафталевого ангидрида в олеуме при 200 °C	204—205	—	*404*
$C_{12}H_4O_6Br_2S$ 4,5-Дибром-2-сульфонафталевый ангидрид		Окисление 4,5-дибромаценафтен-2-сульфокислоты	235—236 (разл.)	—	*295*
$C_{12}H_4O_9Cl_2S_2$ 4,5-Дихлор-2,7-дисульфонафталевый ангидрид		Окисление 4,5-дихлораценафтен-2,7-дисульфокислоты	176—177	—	*295*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_4O_9Br_2S_2$ 4,5-Дибром-2,7-дисульфонафталевый ангидрид		Окисление 4,5-дибромаценафтен-2,7-дисульфокислоты	159—160 (разл.)	—	*295*
$C_{12}H_5O_2NCl_2$ 3,6-Дихлорнафталимид		Нагревание 3,6-дихлорнафталевого ангидрида с водным аммиаком	327—328	—	*951*
$C_{12}H_6O_2NCl$ 4-Хлорнафталимид		Нагревание 4-хлорнафталевого ангидрида с аммиаком	301—302	—	*61, 67*

$C_{12}H_6O_2NBr$ 4-Бромнафталимид		Действие аммиака на 4-бромнафталевый ангидрид	286	—	*67*
$C_{12}H_6O_4N_2Cl_2$ 4,5-Дихлор-2,7-динитроаценафтен		Нитрование 4,5-дихлораценафтена	251—252	72	*1108*
$C_{12}H_6O_6NBr$ 4-Бром-5-нитронафталевая кислота		Окисление 4-бром-5-нитроаценафтена	312 (т. пл. диметилового эфира 162)	—	*79*
$C_{12}H_7O_2NCl$ 4,5-Дихлор-X-нитроаценафтен		Нитрование 4,5-дихлораценафтена дымящей HNO_3	157—160	—	*86*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_7O_7BrS$ 4-Бром-5-сульфонафталевая кислота	HOOC COOH Br SO_3H	Окисление 4-бромаценафтен-5-сульфокислоты	Т. пл. анилиновой соли 260—261	—	*79*
$C_{12}H_7O_7BrS$ 4-Бром-3-сульфонафталевая кислота	HOOC COOH SO_3H Br	Сульфирование 4-бромнафталевой кислоты	Т. пл. анилиновой соли 270	—	*105*
$C_{12}H_7O_9NS$ 5-Нитро-3-сульфонафталевая кислота	HOOC COOH SO_3H NO_2	Окисление 5-нитроаценафтен-3-сульфокислоты	Т. пл. метилового эфира 146	—	*687*
$C_{12}H_7O_9NS$ 3-Нитро-6-сульфонафталевая кислота	HOOC COOH O_2N SO_3H	Сульфирование и нитрование нафталевого ангидрида	Т. пл. метилового эфира 143—144	—	*687*

$C_{12}H_8O_2NCl$ 4-Нитро-5-хлораце-нафтеи	Cl NO_2	Нитроваиие 4-хлорацеиафтена	136—138 (из спирта)	10	*61, 688, 700*
$C_{12}H_8O_2NBr$ 5-Бром-2-нитроаце-нафтен	NO_2 Br	Бромирование 2-нитроацеиафтеиа	157	65	*649, 1154*
$C_{12}H_8O_2NBr$ 4-Бром-2-нитроаце-нафтен	NO_2 Br	Нитроваиие 4-бромаценафтена	179—180	28	*1154*
$C_{12}H_8O_2NBr$ 4-Бром-3-ннтроаце-нафтен	NO_2 Br	Из 4-бром-3-амииоаце-иафтена по Зандмейеру	143	66	*649*
$C_{12}H_8O_2NBr$ 4-Бром-5-ннтроаце-иафтеи	Br NO_2	Нитроваиие 4-бромацеиафтена в CH_3COOH	159—161 (из спирта)	—	*79, 649*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{12}H_8O_2NBr$ 9-Бром-4-нитроаценафтен	BrHC—CH$_2$; NO$_2$	Бромирование 4-нитроаценафтена N-бромсукцинимидом	137—140	47,8	*859, 1181*
$C_{12}H_8O_2NI$ 4-Иод-3-нитроаценафтен	NO$_2$; I	Из 4-амино-3-нитроаценафтена через диазосоединение	148	—	*633*
$C_{12}H_8O_3Cl_2S$ 4,5-Дихлораценафтен-2-сульфокислота	SO$_3$H; Cl Cl	1. Сульфирование 4,5-дихлораценафтена 2. Хлорирование аценафтен-2-сульфокислоты	Т. пл. амида 195—196	—	*295, 1310*
$C_{12}H_8O_3Br_2S$ 4,5-Дибромаценафтен-2-сульфокислота	SO$_3$H; Br Br	Сульфирование 4,5-дибромаценафтена	240 (т. пл. амида 260—262)	—	*295*

$C_{12}H_8O_4N_2S$ 3-Сульфамидиафталимид		Действие водиого аммиака иа хлораигидрид 3-иафтальсульфокислоты	348	—	*67*
$C_{12}H_8O_6Cl_2S_2$ 4,5-Дихлорацеиафтеи-2,7-дисульфокислота		Сульфироваиие 4,5-дихлорацеиафтеиа	Диамид ие плавится при 400	—	*295*
$C_{12}H_8O_6Br_2S_2$ 4,5-Дибромацеиафтеи-2,7-дисульфокислота		Сульфирование 4,5-дибромацеиафтеиа	252 (разл.) (т. пл. диамида 274—275)	—	*295*
$C_{12}H_9O_3ClS$ 4-Хлорацеиафтеи-7 сульфокислота		Сульфироваиие 4-хлорацеиафтеиа	Т. пл. сульфохлорида 140—141; т. пл. амида 235—236	—	*61, 1310*
$C_{12}H_9O_3BrS$ 4-Бромаценафтеи-2-(или 7)-сульфокислота		Сульфироваиие 4-бромацеиафтеиа	Т. пл. амида 237—238	—	*89*

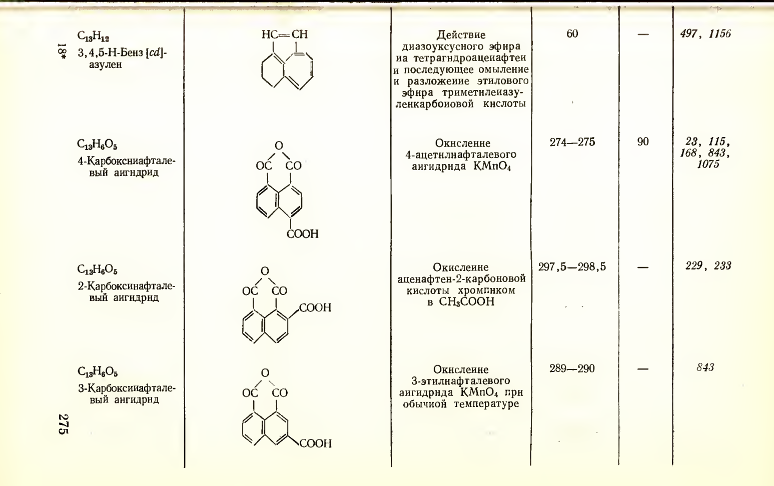
Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °С	Выход %	Литература
$C_{12}H_9O_3BrS$ 4-Бромаценафтеи-5-сульфокислота	Br SO_3H	Сульфироваиие 4-бромацеиафтеиа хлорсульфоиовой кислотой при 20 °С в иитробеизоле	—	—	*79*
$C_{12}H_9O_5NS$ 5-Нитроацеиафтен-3-сульфокислота	SO_3H NO_2	Сульфироваиие 4-иитроацеиафтеиа хлорсульфоиовой кислотой при 20 °С	Т. пл. метилового эфира 146	—	*687*
$C_{12}H_9O_5NS$ 5-Нитроацеиафтеи-4-сульфокислота	NO_2 SO_3H	Нитроваиие ацеиафтеи-4-сульфохлорида	Т. пл. сульфохлорида 190,3—191,3	—	*119, 407*
$C_{12}H_9O_6BrS_2$ 4-Бромацеиафтеи-X,X-дисульфокислота	—	Сульфироваиие 4-бромацеиафтеиа	Т. пл. дихлорида 181—182; т. пл. диамида 289; т. пл. диэтилового эфира 164	—	*79*

$C_{12}H_9O_8NS_2$ Х-Нитроаценафтен-Х,Х-дисульфокислота	—	Нитрование натриевой соли аценафтендисульфокислоты	—	—	*177*
$C_{12}H_{11}O_3NS$ 5-Аминоаценафтен-3-сульфокислота	SO_3H NH_2	Восстановление 5-нитроаценафтен-3-сульфокислоты	—	—	*687*
$C_{12}H_{11}O_3NS$ 5-Аминоаценафтен-2-сульфокислота	SO_3H NH_2	Восстановление 5-нитроаценафтен-2-сульфокислоты	—	—	*687*
$C_{12}H_{11}O_3NS$ 4-Аминоаценафтен-3-сульфокислота	SO_3H NH_2	Действие гидросульфита натрия на 4-нитроаценафтен	Темнеет, но не плавится при 270	—	*194, 407*
$C_{12}H_{11}O_3NS$ 4-Аминоаценафтен-5-сульфокислота	HO_3S NH_2	Сульфирование 4-аминоаценафтена	Темнеет, но не плавится при 270	—	*194*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °С	Выход %	Литература
$C_{12}H_{11}O_3NS$ 2-Аминоаценафтен-3-сульфокислота	NH_2, SO_3H	Сульфирование 2-аминоаценафтена 80%-ной H_2SO_4 (одновременно образуются ди- и трисульфокислоты)	—	—	*86*
$C_{13}H_{10}$ 9-Метилаценафтилен	$H_3C—C═CH$	Дегидратация 9-метилаценафтенола-9	Т. кип. 84—97/0,1 *мм*	42	*1208*
$C_{13}H_{12}$ 4-Метилаценафтен	CH_3	1. Восстановление 4-формилаценафтена 2. Восстановление 4-метилаценафтенхинона 3. Пиролиз калиевой соли 4-аценафтилуксусной кислоты	95,6—95,9 [т. кип. 125/1,2 *мм*; т. пл. пикрата 163 (разл.)]	63 — —	*727, 862, 951* *1315* *102*
$C_{13}H_{12}$ 2-Метилаценафтен	CH_3	Восстановление 2-формилаценафтена	57 (т. кип. 130—135/3 *мм*)	63	*727, 991*



$C_{13}H_{12}$ 3,4,5-Н-Бенз [*cd*]-азулен		Действие диазоуксусного эфира иа тетрагндроацеиафтеи и последующее омыление и разложеиие этилового эфнра триметнлеиазуленкарбоиовой кнслоты	60	—	*497, 1156*
$C_{13}H_{6}O_{5}$ 4-Карбоксиафталевый аигндрид		Окнсленне 4-ацетнлнафталевого аигидрнда $KMnO_4$	274—275	90	*23, 115, 168, 843, 1075*
$C_{13}H_{6}O_{5}$ 2-Карбоксинафталевый аигндрнд		Окислеине аценафтен-2-карбоновой кислоты хромпнком в CH_3COOH	297,5—298,5	—	*229, 233*
$C_{13}H_{6}O_{5}$ 3-Карбоксиафталевый ангидрнд		Окнслеине 3-этилнафталевого аигидрнда $KMnO_4$ прн обычиой температуре	289—290	—	*843*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{13}H_8O$ 9-Формилаценафтилен	HC=C—CHO	Формилирование аценафтилена N-метилформанилидом	Т. кип. 196/14 *мм*	—	*1088*
$C_{13}H_8O_2$ 9-Формилаценафтенон-10	OC—CH—CHO	Из аценафтенона, этилформиата и C_2H_5ONa	182	70	*1207*
$C_{13}H_8O_2$ 4-Метилаценафтенхинон	OC—CO, CH_3	Из 4-метилаценафтенона-9 действием нитрозодиметиланилина с последующим омылением	178	—	*155*
$C_{13}H_8O_2$ 2-Метилаценафтенхинон	OC—CO, CH_3	Окисление 2-метилаценафтенона	200	—	*155*
$C_{13}H_8O_2$ *пери*-Нафтиндандион	CH, OH, OC, C	1. Действие конц. H_2SO_4 при 80 °C на эфир α-нафтоилуксусной кислоты 2. Нагревание нафталевого ангидрида с малоновым эфиром в присутствии $ZnCl_2$	245—265 (разл.)	—	*195*, *341*, *345*, *433*, *438*, *585*, *646*, *908*

$C_{13}H_8O_3$ 4-Метилнафталевый ангидрид	O, OC CO, CH_3	Окнслеиие 4-метилаценафтена $KMnO_4$ в ацетоие	242,5—243,5	—	*713*
$C_{13}H_8O_5$ Нафталоновая кислота	HOOC CO—COOH	Окнслеиие *пери*-иафтиидаидиоиа $KMnO_4$ в щелочиой среде	225 (разл.)	—	*345*
$C_{13}H_8N_4$ 9-Амииоацеиафто-[1,2-*e*] [1,2,4] триазнн	H_2N, N, N, N	Нагревание аценафтенхинона с солянокнслым амииогуанидином	>305	—	*362, 928*
$C_{13}H_9N$ 4-Цианоаценафтен	CN	1. Из 4-ацеиафтилмагний-бромнда и хлорциаиа 2. Из ацеиафтеиа и бромциаиа в присутствнн $AlCl_3$	110—111	—	*401, 994*
$C_{13}H_9N$ 9-Цнаиоаценафтеи	H_2C—CHCN	Из 9-бромацеиафтеиа через диэтиловый эфир ацеиафтеиилмалоновой кислоты и 9-оксимиио-ацеиафтеиилуксусную кнслоту	80	—	*976*

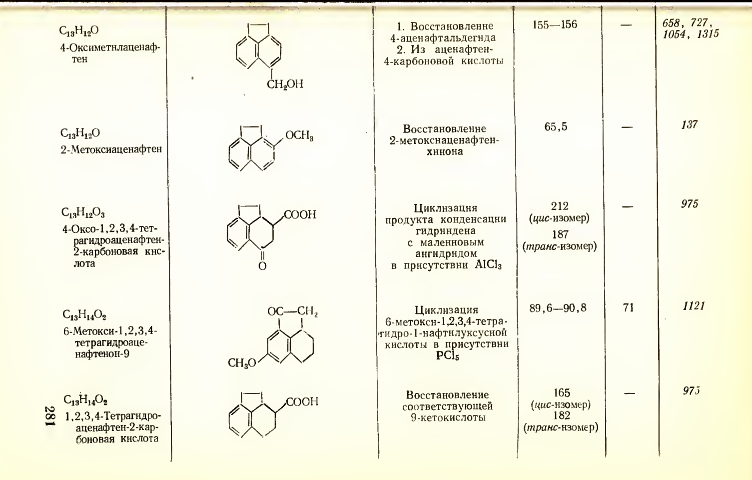
Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{13}H_{10}O$ 4-Формилаценафтен		1. Из аценафтена по Гаттерману 2. Из аценафтена и N-метилформанилида в присутствии $POCl_3$	87 и 107,4—108 (две формы)	78,7	*431, 727, 793, 966*
$C_{13}H_{10}O$ 2-Формилаценафтен		Восстановление 2-аценафтоилхлорида	Т. кип. 150—165/2 *мм*	72	*693*
$C_{13}H_{10}O$ 5-Метилаценафтенон-9		Окисление 5-метилаценафтенола-9 бихроматом в CH_3COOH	104—105 (т. пл. оксима 206)	—	*951*
$C_{13}H_{10}O$ 4-Метилаценафтенон-9		Циклизация хлорангидрида 4-метилнафтилуксусной кислоты в присутствии $AlCl_3$	98—99	—	*951*
$C_{13}H_{10}O$ 2-Метилаценафтенон-9		Как выше, из 2-метилпроизводного	120	—	*951*

$C_{13}H_{10}O$ 7-Метилаценафте-нон-9	OC—CH_2, H_3C	Циклизация 7-метил-1-нафтилуксусной кислоты в присутствии $AlCl_3$	82—85	42	*1122*
$C_{13}H_{10}O_2$ Аценафтен-4-карбоновая кислота	COOH	1. Нагревание аценафтена с оксалилхлоридом при 140 °С 2. Действие гипохлорита на 4-ацетилаценафтен	215—217 (т. пл. анилида 158)	30 92—95	*21*, *106*, *401*, *537*, *547*, *550*, *616*, *658*, *1075*, *1202*
$C_{13}H_{10}O_2$ Аценафтен-2-карбоновая кислота	COOH	Окисление 2-ацетилаценафтена гипохлоритом при 60 °С	256—257	—	*229*, *233*, *975*, *989*
$C_{13}H_{10}O_2$ Аценафтен-9-карбоновая кислота	H_2C—CH—COOH	Из 9-бромаценафтена через нитрил	161	15	*976*
$C_{13}H_{10}O_2$ 9-Оксиметилаце-нафтенон-10	OC—$CHCH_2OH$	Из аценафтенона и формальдегида в присутствии $Ba(OH)_2$	213—215 (т. пл. ацетата 176—177)	90—92	*405*
$C_{13}H_{10}N_2$ Ацепиримидин	HN, N	Из 4,5-диаминоаценафтена и муравьиной кислоты в спирте	285	90	*192*

Продолжение

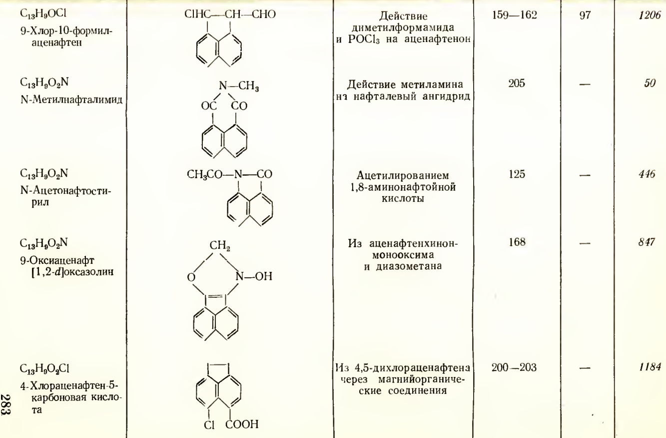
Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{13}H_{11}Br$ 4-Бромметилаценафтен	CH_2Br	Из 4-аценафтилкарбинола и PBr_3	117—119 (разл.)	100	*1054, 1202*
$C_{13}H_{12}O$ 5-Метилаценафтенол-9	HOHC—CH_2, CH_3	Окисление 4-метилаценафтена $Pb(CH_3COO)_2$ в CH_3COOH	168—169	—	*951*
$C_{13}H_{12}O$ 9-Метилаценафтенол-9	H_2C—C(OH)(CH_3)	Из аценафтенона и CH_3MgI	103—104	22	*1203*
$C_{13}H_{12}O$ 3-Метилаценафтенол-4	CH_3, OH	Из 3-пиперидинометилаценафтенола-4 действием $CH_3OH + Na$	98—99	49	*657*



$C_{13}H_{12}O$ 4-Оксиметилаценафтен		1. Восстановление 4-аценафтальдегида 2. Из аценафтен-4-карбоновой кислоты	155—156	—	*658, 727, 1054, 1315*
$C_{13}H_{12}O$ 2-Метоксиаценафтен		Восстановление 2-метоксиаценафтенхинона	65,5	—	*137*
$C_{13}H_{12}O_3$ 4-Оксо-1,2,3,4-тетрагидроаценафтен-2-карбоновая кислота		Циклизация продукта конденсации гидриндена с малеиновым ангидридом в присутствии $AlCl_3$	212 (*цис*-изомер) 187 (*транс*-изомер)	—	*975*
$C_{13}H_{14}O_2$ 6-Метокси-1,2,3,4-тетрагидроаценафтенон-9		Циклизация 6-метокси-1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтилуксусной кислоты в присутствии PCl_5	89,6—90,8	71	*1121*
$C_{13}H_{14}O_2$ 1,2,3,4-Тетрагидроаценафтен-2-карбоновая кислота		Восстановление соответствующей 9-кетокислоты	165 (*цис*-изомер) 182 (*транс*-изомер)	—	*975*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °С	Выход %	Литература
$C_{13}H_6O_4N_6$ 9-Амнно-3,4-диинитроаценафто [1,2-*e*]-*as*-триазии		Конденсация 4,5-динитроаценафтенхиноиа с амииогуанндиием	>300	—	*332*
$C_{13}H_7O_2N_5$ 9-Амино-3-иитроаценафто [1,2-*e*]-*as*-трназин		Коидеисацня 4-иитроаценафтенхиноиа с амииогуаиидннем	Не плавится до 290	—	*332*
$C_{13}H_8N_4S$ 11*a*,6*b*-Дигидро-9-тноаценафто [1,2-*f*] [1,2,4,5] тетразеиин		Коиденсация аценафтенхинона с тиокарбогидразндом	258	—	*326*



$C_{13}H_9OCl$ 9-Хлор-10-формил-аценафтен		Действие диметилформамида и $POCl_3$ на аценафтенон	159—162	97	*1206*
$C_{13}H_9O_2N$ N-Метилнафталимид		Действие метиламина на нафталевый ангидрид	205	—	*50*
$C_{13}H_9O_2N$ N-Ацетонафтостирил		Ацетилированием 1,8-аминонафтойной кислоты	125	—	*446*
$C_{13}H_9O_2N$ 9-Оксиаценафт [1,2-*d*]оксазолин		Из аценафтенхинон-монооксима и диазометана	168	—	*847*
$C_{13}H_9O_2Cl$ 4-Хлораценафтен-5-карбоновая кислота		Из 4,5-дихлораценафтена через магнийорганические соединения	200—203	—	*1184*

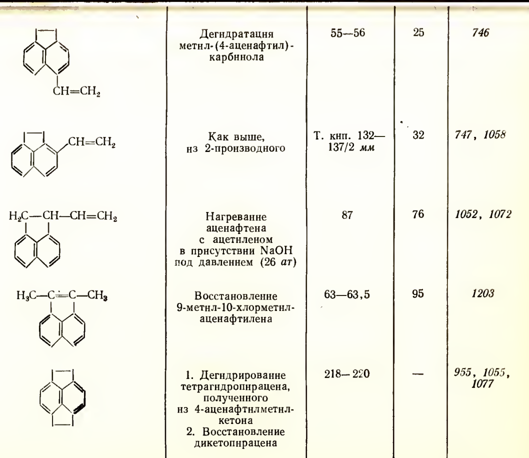
Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{13}H_9O_2Br$ 4-Бромаценафтен-5-карбоновая кислота	Br COOH	Окисление 4-бром-5-ацетилаценафтена	285—290	61	*1184*
$C_{13}H_9O_4N$ 5-Нитроаценафтен-4-карбоновая кислота	O_2N COOH	1. Нитрование HNO_3 аценафтен-4-карбоновой кислоты 2. Окисление 4-нитро-5-ацетилаценафтена	235—236 (т. пл. гидрохлорида 300)	—	*535, 544*
$C_{13}H_{10}O_3N_2$ 4-Нитро-2-формиламиноаценафтен	NH—CHO NO_2	Нитрование 2-формиламиноаценафтена в CH_3COOH	260—262	—	*86*
$C_{13}H_{10}N_2S$ 2-Тиоксоацеперимидин	HN NH CS	Нагревание 4,5-диаминоаценафтена с CS_2 в абсолютном спирте	Не изменяется до 340	—	*192*

$C_{13}H_{11}OCl$ 3-Хлор-4-метокси-ацеиафтеи	Cl, OCH_3	Действие диметилсульфата на 3-хлорацеиафтеиол-4	84—86	55	*657*
$C_{13}H_{11}OBr$ 4-Бром-9-метокси-ацеиафтеи	$CH_3O—HC—CH_2$, Br	Гидролиз 4,9-дибромацеиафтеиа в CH_3OH	72—73	68—70	*405, 564*
$C_{13}H_{11}O_2N$ 4-Амииоаценафтен-5-карбоиовая кислота	H_2N, COOH	Восстаиовлеиие соответствующего нитросоедииеиия	Т. пл. гидро-хлорида 300	—	*536, 541, 575*
$C_{13}H_{11}O_3N$ 3-Нитро-4-метокси-ацеиафтеи	NO_2, OCH_3	Из 3-иитроацеиафтеиола-4 и диметилсульфата	69—70	89	*657*
$C_{13}H_{14}NCl$ 2-Метил-9-амино-ацеиафтен, гидро-хлорид	$HCl \cdot H_2N—HC—CH_2$, CH_3	Восстаиовлеиие оксима 2-метилацеиафтеиона-9 амальгамой натрия	280 (разл.)	—	*951*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{13}H_{14}NCl$ 4-Метил-9-аминоаценафтен, гидрохлорид	$HCl \cdot H_2N$—HC—CH_2 … CH_3	Как выше, из 4-метилпроизводного	310 (разл.)	—	*951*
$C_{13}H_{14}NCl$ 5-Метил-9-аминоаценафтен, гидрохлорид	$HCl \cdot H_2N$—HC—CH_2 … CH_3	Как выше, из 5-метилпроизводного	292 (разл.)	—	*951*
$C_{13}H_{14}ONCl$ 3-Амино-4-метоксиаценафтен, гидрохлорид	$NH_2 \cdot HCl$, OCH_3	Восстановление соответствующего нитросоединения	Т. пл. гидрохлорида 228—230 (разл.)	85	*657*
$C_{14}H_{10}$ 9,10-Диметиленаценафтен	H_2C=C—C=CH_2	Нагревание 9,10-диметилаценафтиленгликоля в CH_3COOH в присутствии HCl	184	—	*78*

$C_{14}H_{12}$ 4-Винилаценафтен		Дегидратация метил-(4-аценафтил)-карбинола	55—56	25	*746*
$C_{14}H_{12}$ 2-Винилаценафтен		Как выше, из 2-производного	Т. кип. 132—137/2 *мм*	32	*747*, *1058*
$C_{14}H_{12}$ 9-Винилаценафтен		Нагревание аценафтена с ацетиленом в присутствии NaOH под давлением (26 *ат*)	87	76	*1052*, *1072*
$C_{14}H_{12}$ 9,10-Диметилаценафтилен		Восстановление 9-метил-10-хлорметил-аценафтилена	63—63,5	95	*1203*
$C_{14}H_{12}$ Пирацен (1,2,5,6-Тетрагидроцикло-пент [*f*, *g*] аценафтен)		1. Дегидрирование тетрагидропирацена, полученного из 4-аценафтилметил-кетона 2. Восстановление дикетопирацена	218—220	—	*955*, *1055*, *1077*

Продолжение

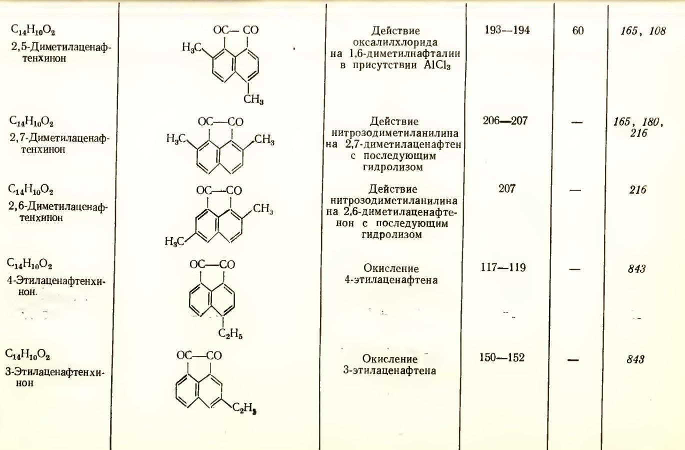
Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{14}H_{14}$ 3-Этилаценафтен	C_2H_5	Из аценафтена и бромистого этила в присутствии $AlCl_3$	Т. кип. 145—150/4 *мм* (т. пл. пикрата 101,5—102,5)	23	*843*
$C_{14}H_{14}$ 2-Этилаценафтен	C_2H_5	Восстановление 2-этилаценафтенона	34,8—35,1 (т. пл. пикрата 104,7—105,1)	—	*692*, *843*, *935*, *1068*
$C_{14}H_{14}$ 4-Этилаценафтен	C_2H_5	Из бромистого этила и аценафтена в присутствии $AlCl_3$	41,5—42,5 (т. кип. 166/20 *мм*)	—	*168*, *169*, *746*, *843*, *1068*
$C_{14}H_{14}$ 2,7-Диметилаценафтен	H_3C, CH_3	Восстановление 2,7-диметилаценафтенхинона	68 (т. кип. 130—150/4 *мм*)	—	*991*
$C_{14}H_8O_2$ 1,2-Дикетопирацен	OC—CO	Конденсация аценафтена с оксалилбромидом в присутствии $AlBr_3$	303—304	16,2	*1055*

$C_{14}H_8O_3$ 4-Ацетилаценафтенхинон	OC—CO, $COCH_3$	Окислеине 4-ацетнлаценафтена	192—193 (нз уксусной кнслоты) (т. пл. дфеннлгидразона 240—242)	—	*489*
$C_{14}H_8O_3$ 4,5-Аценафталевый ангидрид	OC, CO, O	Окисление лактона ацеиафтен-4-днметнлацетнл-5-карбоновой кнслоты	293—294 (т. пл. аммонийной солн 283)	—	*27, 355, 547, 550*
$C_{14}H_8O_4$ 2-Ацетилнафталевый ангидрнд	O, OC, CO, $COCH_3$	Окислеине 2-ацетнлаценафтена хромпником в CH_3COOH	219—219,3	—	*233*
$C_{14}H_8O_4$ 3-Ацетилнафталевый ангидрнд	O, OC, CO, $COCH_3$	Декарбоксилнрование 3-ацетонафталнн-1,4,8-трнкарбоновой кнслоты	217,5—218,5	—	*229*

19—1846

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{14}H_8O_4$ 4-Ацетилнафталевый ангидрид	O; OC CO; $COCH_3$	Окисление 4-ацетилаценафтена $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH	217,5—218,5	60—70	*23, 229, 843, 1075*
$C_{14}H_8O_8$ Нафталин-1,2,4,5-тетракарбоновая кислота	HOOC COOH; COOH; COOH	Окисление гипохлоритом натрия 3-ацетилнафталин-1,4,8-трикарбоновой кислоты	Т. пл. диангидрида 262,5—263	—	*27, 229, 355*
$C_{14}H_8O_8$ Нафталин-1,2,5,8-тетракарбоновая кислота	HOOC COOH; COOH; HOOC	Окисление аценафтен-2,5-дикарбоновой кислоты	>310 (т. пл. тетраметилового эфира 125—126)	100	*1076*
$C_{14}H_8O_8$ Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая кислота	HOOC COOH; HOOC COOH	Окисление бензаценафтендиона и др. *пери*-замещенных аценафтена	>300	—	*27, 33, 92, 97, 113, 438*



$C_{14}H_{10}O_2$ 2,5-Диметилаценафтенхинон		Действие оксалилхлорида на 1,6-диметилнафталии в присутствии $AlCl_3$	193—194	60	*165, 108*
$C_{14}H_{10}O_2$ 2,7-Диметилаценафтенхинон		Действие нитрозодиметиланилина на 2,7-диметилаценафтен с последующим гидролизом	206—207	—	*165, 180, 216*
$C_{14}H_{10}O_2$ 2,6-Диметилаценафтенхинон		Действие нитрозодиметиланилина на 2,6-диметилаценафтенон с последующим гидролизом	207	—	*216*
$C_{14}H_{10}O_2$ 4-Этилаценафтенхинон		Окисление 4-этилаценафтена	117—119	—	*843*
$C_{14}H_{10}O_2$ 3-Этилаценафтенхинон		Окисление 3-этилаценафтена	150—152	—	*843*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °С	Выход %	Литература
$C_{14}H_{10}O_2$ 9-Окси-10-ацетил-ацеиафтилен	$HOC{=}C{-}COCH_3$	Действие уксусиого аигидрида иа ацеиафтеиои с последующим омылеиием ацетата	120,6	50	*49, 197, 288*
$C_{14}H_{10}O_3$ 9-Ацетоксиацеиаф-теиои-10	$OC{-}CH{-}OCOCH_3$	Окисление ацеиафтеиоиа тетраацетатом свинца в CH_3COOH	71—72	—	*573*
$C_{14}H_{10}O_3$ 2-Этилнафталевый аигидрид	O, OC, CO, C_2H_5	Окислеиие 2-этилацеиафтеиа хромпиком в кипящей CH_3COOH	165—166 (т. пл. имида 221,5—222,5)	—	*935*
$C_{14}H_{10}O_3$ 3-Этилнафталевый ангидрид	O, OC, CO, C_2H_5	Как выше, нз 3-этилацеиафтеиа	192—193 (т. пл. имида 217—218,5)	36	*843*

$C_{14}H_{10}O_3$ 4-Этилнафталевый ангидрид	O, OC, CO, C_2H_5	Как выше, из 4-этилаценафтена	180 (т. пл. имида 195—196)	—	*168*, *169*, *843*
$C_{14}H_{10}O_3$ 4-Аценафтилглиоксиловая кислота	CO, COOH	Омыление этилового эфира 4-аценафтилглиоксиловой кислоты	104—105	84	*872*
$C_{14}H_{10}O_4$ Аценафтен-2,5-дикарбоновая кислота	COOH, HOOC	Окисление 2,5-диацетилаценафтена (т. пл. 146°) гипохлоритом натрия	>300	—	*106*, *1055*, *1076*, *1077*
$C_{14}H_{10}O_4$ Аценафтен-4,5-дикарбоновая кислота	HOOC, COOH	Из аценафтена и карбамоилхлорида в присутствии $AlCl_3$	294	—	*547*, *550*, *1077*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{14}H_{10}O_4$ Аценафтен-2,7-дикарбоновая кислота	HOOC, COOH	Окисление 2,7-диацетилаценафтена	355 разл.	—	*331*
$C_{14}H_{10}O_5$ 3,6-Диметоксинафталевый ангидрид	O, OC, CO, CH_3O, OCH_3	Нагревание 3,6-диоксинафталевого ангидрида с диметилсульфатом	280	—	*200*
$C_{14}H_{11}Cl$ 9-Метил-10-хлорметилаценафтилен	$H_3C—C=C—CH_2Cl$	Действие $SOCl_2$ на 9,10-диметил-9,10-диоксиаценафтен	75—76	90	*1203*
$C_{14}H_{12}O$ 7-Этилаценафтенон-9	$OC—CH_2$, C_2H_5	Циклизация 7-этил-1-нафтилуксусной кислоты в присутствии $AlCl_3$	79—80	36	*1122*
$C_{14}H_{12}O$ 2-Этилаценафтенон-9	$OC—CH_2$, C_2H_5	Из 1-хлорметил-2-этилнафталина через 2-этилнафтилуксусную кислоту	29—30	85	*935, 1087*

$C_{14}H_{12}O$ 2,7-Диметилаценафтенон-9	H_3C, OC—CH_2, CH_3	Циклизация 2,7-диметил-1-нафтилуксусной кислоты	113 (т. кип. 170—175/0,8 *мм*)	—	*216*
$C_{14}H_{12}O$ 4-Ацетилаценафтен	$COCH_3$	Действие ацетилхлорида на аценафтен в присутствии $AlCl_3$, HF или $HClO_4$	69—70 (т. пл. пикрата 95; т. пл. оксима 165)	—	*23, 229, 233, 489, 749, 828, 843, 1075, 1119, 1152*
$C_{14}H_{12}O$ 2-Ацетилаценафтен	CO, CH_3	1. Ацетилирование аценафтена (наряду с 4-изомером) 2. Из аценафтена и CH_3COOH в присутствии HF	104,7—105,2	—	*229, 223, 692, 1075*
$C_{14}H_{12}O$ Виниловый эфир аценафтенола-2	$OCH{=}CH_2$	Обработка аценафтенола-2 ацетиленом в присутствии NaOH под давлением при 170—190 °C	Т. кип. 181/16 *мм*	95	*1116*
$C_{14}H_{12}O$ 2,6-Диметилаценафтенон-9	OC—CH_2, CH_3, H_3C	Из 2,6-диметил-1-нафтилуксусной кислоты	125—127 [т. пл. оксима 170 (разл.)]	—	*216*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °С	Выход %	Литература
$C_{14}H_{12}O_2$ 4-Аценафтилуксусная кислота	CH_2COOH	Нагревание аценафтена с хлоруксусной кислотой	187 (т. кип. 180/9 *мм*; т. пл. амида 236—237)	65	*26, 102, 178, 229, 658, 872, 955, 1060, 1272*
$C_{14}H_{12}O_2$ 9-Аценафтилуксусная кислота	$H_2C—CH—CH_2$ / $COOH$	Нагревание 9-аценафтилмалоновой кислоты до 190 °С	116—117	65	*507, 976, 990, 1272*
$C_{14}H_{12}O_2$ 2-Аценафтилуксусная кислота	CH_2COOH	Из 2-ацетилаценафтена по Вильгеродту	167,6—168,2	57	*692*
$C_{14}H_{12}O_2$ 3,3-Диметилнафталид	O, OC, C, CH_3, CH_3	Нагревание нафталевого ангидрида с эфирным раствором CH_3Li	113,5—114	27	*1267*
$C_{14}H_{12}O_2$ 4-Оксиацетилаценафтен	$COCH_2OH$	Действие ангидрида карбоксигликолевой кислоты $CH_2—O—CO—O—CO$ (цикл) на аценафтен в присутствии $AlCl_3$	135—137	29	*972*

$C_{14}H_{12}O_2$ 9-Ацетоксиаценафтен	H_2C—$CHOOCCH_3$	Окисление аценафтена $Pb(CH_3COO)_4$	Масло	—	*212, 383, 642, 689, 834*
$C_{14}H_{12}O_2$ 3-Ацетилаценафтенол-4	$COCH_3$, OH	Ацетилирование 4-ацетоксиаценафтена	169—170	65	*1113*
$C_{14}H_{12}O_3$ 4-Аценафтилоксиуксусная кислота	OCH_2COOH	Из Na-производного 4-оксиаценафтена и эфира бромуксусной кислоты	195	62	*564, 657*
$C_{14}H_{12}O_3$ 9-Метоксиаценафтен-4-карбоновая кислота	CH_3OHC—CH_2, $COOH$	Из 4-бром-9-метоксиаценафтена через магнийорганическое соединение	170—171	—	*564*
$C_{14}H_{12}O_4$ Диметиловый эфир нафталевой кислоты	CH_3OOC $COOCH_3$	Из нафталевой кислоты и диметилсульфата	102—103	—	*181, 429, 1306*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{14}H_{12}Br_2$ 2,5-Ди-(бромметил)-аценафтен	CH_2Br, CH_2Br	Из соответствующего диола и PBr_3	160—162	80	*1077*
$C_{14}H_{13}Cl$ 2-Этил-4-хloraценафтен	C_2H_5, Cl	Восстановление 2-ацетил-4-хлораценафтена по Клемменсену	43,5—44,5	68	*1232*
$C_{14}H_{13}Br$ 2-Этил-4-бромаценафтен	C_2H_5, Br	Так же, из 2-ацетил-4-бромаценафтена	46,5—47	63	*1232*
$C_{14}H_{14}O$ 2-Этилаценафтенол-9	HOHC—CH_2, C_2H_5	Восстановление 2-этилаценафтенона-9 изопропилатом алюминия	117—118	86	*1087*

$C_{14}H_{14}O$ Метил-(4-аценаф-тил)-карбинол	CHOH CH$_3$	1. Из 4-формилацеиаф-тена и CH_3MgBr 2. Восстановлеине 4-ацетилацеиафтеиа	110—111	42 77	*746* *1079*, *1080*
$C_{14}H_{14}O$ Метил-(2-ацеиаф-тил)-карбинол	CH$_3$ CHOH	Так же, из 2-замещен-ных	107—108	85	*747*, *1058*, *1060*, *1080*
$C_{14}H_{14}O$ β-(4-Ацеиафтил)-этаиол	CH$_2$ CH$_2$OH	1. Из окиси этилеиа и аценафтеиа в присутствии $AlCl_3$ в CH_2Cl_2 или $C_2H_4Cl_4$ 2. Из 4-бромацеиафтеиа через магнийорганическое соедииение и окись этилеиа	57—58 (т. кип. 175—177/0,5 *мм*; т. пл. фенилуре-таиа 160—161)	23,5 56	*810* *207*
$C_{14}H_{14}O_2$ 2,5-Ди-(оксиметил)-ацеиафтеи	CH$_2$OH CH$_2$OH	Восстановлеине литийалюмииийгидридом диметилового эфира ацеиафтеи-2,5-дикарбо-иовой кислоты	141—142	72	*1077*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{14}H_{14}O_2$ 9,10-Диметилаце-иафтиленгликоль	HO OH; CH_3—C—C—CH_3	Действие CH_3MgI на ацеиафтенхинон	158 (из бензола)	—	*78*
$C_{14}H_{15}N$ 9-Диметиламиноаце-иафтеи	H_2C—CH—$N(CH_3)_2$	Из 9-бромацеиафтеиа и диметиламииа	Т. пл. пикрата 165—166	44	*1015*
$C_{14}H_7O_4Cl$ 2-Ацетил-4-хлориаф-талевый аигидрид	O; OC CO; $COCH_3$; Cl	Окислеиие 2-ацетил-4-хлораценаф-тена	283,5—284	100	*1232*
$C_{14}H_7O_4Br$ 2-Ацетил-4-бромиаф-талевый ангидрид	O; OC CO; $COCH_3$; Br	Так же, из 2-ацетил-4-бромаце-нафтена	275—275,5	—	*1232*

$C_{14}H_7O_6N$ 4-Ацетил-5-нитронафталевый ангидрид	O; OC CO; NO_2 $COCH_3$	Окисление 4-ацетил-5-нитроаценафтена CrO_3 в CH_3COOH	Не плавится до 320	—	*725*
$C_{14}H_9O_2N$ 4,5-Аценафталимид	OC CO; NH	Действие циановой кислоты и HCl на аценафтен в присутствии $AlCl_3$	197—198	—	*178*
$C_{14}H_9O_2N$ N-Винилнафталимид	N—CH=CH₂; OC CO	Пиролиз уксуснокислого эфира N-(β-оксиэтил)-нафталимида при 650 °C	126 (т. кип. 174/5 *мм*)	20	*1058*
$C_{14}H_9O_3N$ 4-Ацетилнафталимид	NH; OC CO; $COCH_3$	Из 4-ацетилнафталевого ангидрида и NH_3	270—272	—	*843*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{14}H_9O_3Cl$ 2-Этил-4-хлориафталевый ангидрид	O; OC CO; C_2H_5; Cl	Окисление 4-хлор-2-этилаценафтена	209—210	—	*1232*
$C_{14}H_9O_3Br$ 2-Этил-4-бромнафталевый ангидрид	O; OC CO; C_2H_5; Br	Так же, из 4-бром-2-этилаценафтена	212—213	—	*1232*
$C_{14}H_{10}ClBr$ 9-Бромметил-10-хлорметилаценафтилеи	$BrCH_2—C=C—CH_2Cl$	Бромирование 9-метил-10-хлорметил-аценафтилеиа	160 (разл.)	75	*1203*
$C_{14}H_{11}OCl$ 4-(Хлорацетил)-аценафтен	$COCH_2Cl$	Из ацеиафтеиа и хлорацетилхлорида в присутствии $AlCl_3$	94	80	*1153*

$C_{14}H_{11}OCl$ 4-Хлор-5-ацетилаценафтен	Cl $COCH_3$	Ацетилирование 4-хлораценафтена	121—122 и 99—100 (два изомера)	—	*828*
$C_{14}H_{11}OBr$ 4-Бром-5-ацетилаценафтен	Br $COCH_3$	Бромирование 4-ацетилаценафтена	164	—	*106*
$C_{14}H_{11}OBr$ 4-(Бромацетил)-аценафтен	$COCH_2Br$	Бромирование 4-ацетилаценафтена в эфире	94—95	—	*828*
$C_{14}H_{11}O_2N$ N-Этилнафталимид	$N—C_2H_5$ OC CO	Из нафталевого ангидрида и этиламина	148	—	*50*
$C_{14}H_{11}O_2Br$ 4-Бром-10-ацетоксиаценафтен	$H_2C—CH—OOCCH_3$ Br	Окисление 4-бромаценафтена $Pb(CH_3COO)_4$	Т. кип. 159—160/1—2 *мм*	75	*564, 859*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{14}H_{11}O_2Br$ 4-Бром-9-ацетоксиаценафтен	$CH_3COO—HC—CH_2$; Br	1. Нагревание 4,9-дибромаценафтена с CH_3COOH и CH_3COONa 2. Из 4-бромаценафтен-9-малоновой кислоты	Т. кип. 180—181/1—2 *мм*	100	*564, 859*
$C_{14}H_{11}O_3N$ 5-Нитро-4-ацетилаценафтен	O_2N; $COCH_3$	Нитрование 4-ацетилаценафтена	202—204	—	*168, 725*
$C_{14}H_{11}O_3Cl$ 3-Хлор-4-аценафтоксиуксусная кислота	Cl; OCH_2COOH	Из 3-хлор-4-оксиаценафтена по Гаичу и Кросби	168—170	21	*657*
$C_{14}H_{11}O_4Br$ Диметиловый эфир 4-бромнафталевой кислоты	CH_3OOC; $COOCH_3$; Br	Из серебряной соли 4-бромнафталевой кислоты и CH_3I	86—87	95	*862*

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ 3-(N′-Метнламино)-N-метнлнафталнмнд		Нагревание 3-окснафталевого ангндрнда с метнламином под давленнем прн 150 °C	235	—	*82*
$C_{14}H_{12}O_2S$ 2-Аценафтилтиоглнколевая кислота		Из 2-тиоаценафтенола н хлоруксусной кнслоты	142	—	*89*
$C_{14}H_{12}O_3N_2$ 3-Нитро-4-ацетнламиноаценафтен		Нитрование 4-ацетнламнноаценафтена в CH_3COOH	253	54	*192*
$C_{14}H_{13}ON$ 4-(N-Ацетнламино)-аценафтен		Из ацетнлхлорнда и 4-амнноаценафтена	192	92	*192*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{14}H_{13}O_2Br$ *транс*-4-Бром-9,10-диметилаценафтендиол-9,10		Из 4-бромаценафтенхинона и CH_3MgI	167—168	—	*837*
$C_{15}H_{14}$ Ацефеналан (*пери*-Циклогексаноаценафтен)		Восстановление ацефенолanона	122 (т. кип. 168—170/1,3 *мм*)	—	*207, 727*
$C_{15}H_{14}$ 3,4-Циклопентеноаценафтен		Восстановление соответствующего кетона амальгамой цинка	72—74	—	*1084*
$C_{15}H_{16}$ 2-*н*-Пропилаценафтен		Восстановление 2-пропионилаценафтена по Клемменсену	Т. кип. 172—176/6 *мм*	40	*1057*

$C_{15}H_{16}$ 4-*н*-Пропилаценафтен	C_3H_7	Так же, как 2-изомер	Т. кип. 169—172/4 *мм*	37	*1057*
$C_{15}H_{16}$ 4-Изопропилаценафтен	$CH(CH_3)_2$	Восстановление 4-изопропилаценафтенона-9	23—24 (т. кип. 93—95/0,13 *мм*)	—	*1068*
$C_{15}H_{16}$ 2-Изопропилаценафтен	$CH(CH_3)_2$	Восстановление 2-изопропилаценафтенона-9	Т. кип. 145—150/0,8 *мм*	—	*991*, *1068*
$C_{15}H_{10}O_2$ Ацефеналандион-5,7	OC CO CH_2	Конденсация аценафтена с малонилхлоридом	—	—	*195*, *202*, *345*, *433*, *438*, *756*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{15}H_{10}O_4$ 4-Пропионилнафталевый ангидрид	O; OC CO; CO; CH_2CH_3	Окисление 4-пропионилаценафтена	270 (т. пл. имида 230—231)	82,6	*932, 1057*
$C_{15}H_{10}O_4$ 2-Пропионилнафталевый ангидрид	—	Так же, как 4-изомер	198	88,9	*1057*
$C_{15}H_{11}N$ Пиридино-3,4-аценафтен (Индано[1,7-*gh*]хинолин)	N	Из 4-аминоаценафтена по Скраупу	60—61 (т. пл. пикрата 234)	—	*168, 822*
$C_{15}H_{12}O$ 3′-Оксо-3,4-циклопентеноаценафтен	O	Циклизация β-хлорэтил-4-аценафтилкетона	162	34	*1084*

$C_{15}H_{12}O_2$ β-(4-Аценафтил)-акриловая кислота	CH=CH—COOH	Конденсация 4-формилаценафтена с малоновой кислотой	251,3—251,8	—	*727*
$C_{15}H_{12}O_3$ 10-Ацетонилнафталид	O, OC, CH—CH₂, COCH₃	Из нафтальальдегидной кислоты и ацетона при 40 °C в присутствии NaOH	76—78	—	*421*
$C_{15}H_{12}O_3$ 2-*н*-Пропилнафталевый ангидрид	O, OC, CO, C_3H_7	Окисление 2-пропилаценафтена хромпиком	161—162	91	*1057*
$C_{15}H_{12}O_3$ 4-*н*-Пропилнафталевый ангидрид	O, OC, CO, C_3H_7	Так же, как 2-изомер	211—211,5	87,7	*1057*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{15}H_{14}O$ 2-Изопропилаценафтенон-9	$OC—CH_2$; $CH(CH_3)_2$	Из 2-изопропил-1-нафтилацетонитрила омылением нитрильной группы и последующей циклизацией хлорангидрида в присутствии $AlCl_3$	Т. кип. 170—175/1 *мм*	—	*991*
$C_{15}H_{14}O$ 7-Изопропилаценафтенон-9	$OC—CH_2$; $(CH_3)_2HC$	Циклизация 7-изопропил-1-нафтойной кислоты в присутствии $AlCl_3$	113—114	25	*1122*
$C_{15}H_{14}O$ 4-Пропионилаценафтен	COC_2H_5	Конденсация аценафтена с пропионилхлоридом в присутствии $AlCl_3$ или $HClO_4$	69,5—70 (т. кип. 222/15 *мм*; т. пл. пикрата 109)	—	*828, 932, 1057, 1119*
$C_{15}H_{14}O$ 2-Пропионилаценафтен	C_2H_5; CO	Конденсация аценафтена с пропионилхлоридом в присутствии $AlCl_3$	122—123	—	*828, 1057*

$C_{15}H_{14}O_2$ β-(4-Аценафтил)-пропноновая кислота	CH_2 — CH_2COOH	Гидрирование аценафтнлакрнловой кислоты амальгамой иатрия	192 (т. пл. метнлового эфира 50,7—51,7)	—	*207, 727*
$C_{15}H_{14}O_2$ 7-Метил-2-аценафтнлуксусиая кнслота	H_3C, CH_2COOH	Из 7-метнлнафталевого аигндрнда рядом превращеннй	174—175	—	*643*
$C_{15}H_{14}O_3$ 3-Метил-4-аценафтоксиуксусная кнслота	CH_3, OCH_2COOH	Из 3-метнлаценафтенола-4 по Штейнкопфу н Гепнеру	128—130	27	*657*
$C_{15}H_{16}O$ Этнл-(4-аценафтил)-карбинол	CHOH — C_2H_5	1. Из 4-формилаценафтена н C_2H_5MgBr		30	*1079*
		2. Восстановление 4-пропнонилаценафтена	54—55	74	*1080*
$C_{15}H_{16}O$ Этнл-(2-аценафтил)-карбннол	—	Так же, как 4-нзомер	74	86,8	*1080*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{15}H_{16}O$ Диметил-(4-аценафтил)-карбинол	C(CH$_3$)$_2$ OH	Из 4-ацетилаценафтена и CH_3MgBr	91,5—92	40	*1079*
$C_{15}H_9O_4N$ α-Нафтахинолин-6,7-дикарбоновая кислота	HOOC COOH N	Окисление α-аценафтенхинолина	При 150° C переходит в ангидрид	—	*822*
$C_{15}H_{11}O_4Br$ 4-Бромаценафтил-9-малоновая кислота	CH(COOH)$_2$ H$_2$C—CH Br	Из 4,9-дибромаценафтена и малонового эфира с этилатом натрия	210—211	95	*564*

$C_{15}H_{13}OCl$ β-Хлорэтил-4-аценафтилкетон	CO; CH_2CH_2Cl	Из аценафтена и β-хлорпропионилхлорида по Фриделю — Крафтсу (в смеси с 2-изомером)	79—81	—	*1084*
$C_{15}H_{13}O_2Br$ β-(4-Бром-10-аценафтил)-пропионовая кислота	H_2C—CH—CH_2; CH_2; COOH; Br	Омыление метилового эфира этой кислоты	153—154	65—70	*564*
$C_{15}H_{14}O_2S$ α-(4-Аценафтилтио)-пропионовая кислота	S; CH; COOH; CH_3	Из 4-меркаптоаценафтена и α-хлорпропионовой кислоты	117	—	*1098*
$C_{15}H_{15}ON$ α-(4-Аценафтил)-этил-N-формиламин	CH; CH_3; NHCHO	Из 4-ацетилаценафтена по Лейкарту	144—146	96	*1114*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{16}H_{14}$ 9,10-Диэтилиден-аценафтен		Дегидратация диэтил-аценафтиленгликоля	140	—	*386*
$C_{16}H_{16}$ *пери*-Циклогептано-аценафтен		Конденсация аценафтена с янтарным ангидридом, циклизация аценафтилпропионовой кислоты с последующим восстановлением	—	—	*862*, *777*
$C_{16}H_{16}$ 1′-Метил-3,4-цикло-пентеноаценафтен		Восстановление 1′-метил-3′-кето-3,4-цик-лопентеноаценафтена	38—38,5 (т. кип. 143—145/2 *мм*)	—	*229*
$C_{16}H_{18}$ 4-*втор*-Бутилаце-нафтен		Из 4-ацетилаценафтена и этилмагнийбромида	44—46 (т. кип. 132—134/1 *мм*)	—	*1049*, *1199*

$C_{16}H_{18}$ 2-*втор*-Бутилаценафтен	$CH(CH_3)C_2H_5$	Как выше, из 2-ацетилаценафтена	Т. кип. 141—146/11 *мм*	—	*1049*
$C_{16}H_{18}$ 2-*трет*-Бутилацеиафтеи	$C(CH_3)_3$	Из аценафтеиа и *трет*-бутнлхлорида в присутствии $FeCl_3$ в CS_2	65—66 (т. кип. 155—160/0,8 *мм*)	—	*920*, *991*, *1068*
$C_{16}H_{18}$ 3-*трет*-Бутилацеиафтен	$C(CH_3)_3$	Из ацеиафтена н *трет*-бутилхлорида в присутствин $AlCl_3$	88—88,5 (т. кип. 130—140/1 *мм*; т. пл. пикрата 121—123)	16	*690*
$C_{18}H_{18}$ 4-*трет*-Бутилаценафтен	$C(CH_3)_3$	Из аценафтена и *трет*-бутилхлорида в присутствии $AlCl_3$	73—74 (т. кип. 170—174/7 *мм*)	53,3	*553*, *920*, *961*, *1068*
$C_{16}H_{18}$ 4,5-Диэтилаценафтен	H_5C_2 C_2H_5	Восстановлеиие 4-этил-5-ацетилаценафтеиа	10—11 (т. кип. 182/14 *мм*)	—	*169*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{16}H_{10}O_5$ 4,5-Диацетилнафталевый ангидрид	O; OC, CO; CH_3OC, $COCH_3$	Окисление 4,5-диацетилаценафтена $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH	202—203 (т. пл. имида 284)	—	*331*
$C_{13}H_{12}O$ 7-Метилацефеналон-5	H_3C; O	Циклизация 4-(ацетилацето)-аценафтена в присутствии конденсирующих средств	153	—	*984*
$C_{16}H_{12}O_2$ *пери*-Сукциноилаценафтен	OC, CO; $H_2C—CH_2$	Из аценафтена и янтарной кислоты в присутствии $AlCl_3$	180	43	*113*
$C_{16}H_{12}O_3$ 9-Ацетокси-10-ацетилаценафтилен	$CH_3COC{=}COCOCH_3$	Нагревание аценафтенона с уксусным ангидридом и ацетатом натрия	133—134	—	*197, 198*

$C_{16}H_{12}O_3$ γ-(4-Аценафтил)-γ-оксокротоновая кислота	COCH=CH–COOH	Из аценафтена и малеинового ангидрида в присутствии $AlCl_3$	153—154	65—70	*113, 1157*
$C_{16}H_{12}O_4$ 1,3-Диоксофенален-2-карбоновая кислота, этиловый эфир	CH—$COOC_2H_5$; OC CO	Нагревание нафталилмалонового полуэфира с H_2SO_4	139—140	—	*609*
$C_{16}H_{12}O_4$ 9-Оксо-10-аценафтилглиоксиловая кислота, этиловый эфир	$COCOOC_2H_5$; OC—CH	Из аценафтенона и диэтилового эфира щавелевой кислоты в присутствии C_2H_5ONa	100—101	65	*1213*
$C_{16}H_{13}N$ 2-Метил-3,4-аценафтпиридин	N; CH_3	Из 4-аминоаценафтена и паральдегида в присутствии HCl	131 (из спирта) [т. пл. пикрата 225—226 (разл.)]	—	*471*

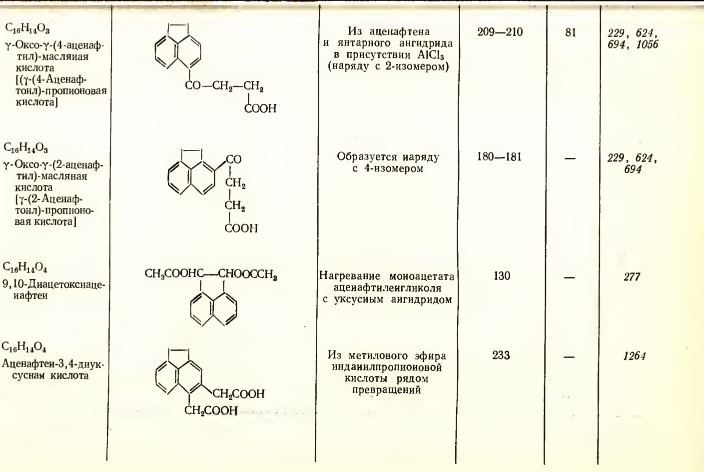
Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{16}H_{13}Br$ 4-Бром-9,10-диэтилиденаценафтен	$CH_3HC{=}C{-}C{=}CHCH_3$; Br	Из 4-бром-9,10-диэтил-аценафтиленгликоля дегидратацией в CH_3COOH в присутствии HCl	159 (из спирта)	—	*111*
$C_{16}H_{14}O$ 4-Кротоилаценафтен	CH_3; CH; $CO{-}CH$	Конденсация аценафтена с кротоилхлоридом	63—63,5	23	*229*
$C_{16}H_{14}O$ 1′-Метил-3′-кето-3,4-циклопентеноаценафтен	CH_3; O	Из 4-кротоилаценафтена в присутствии HF	167—167,5 (из бензола) (т. кип. 185—200/2 *мм*)	—	*229*
$C_{16}H_{14}O_2$ 4,5-Диацетилаценафтен	CH_3OC $COCH_3$	Из аценафтена и ацетилхлорида в присутствии $AlCl_3$	149 (т. пл. диоксима 196—197)	80	*179*, *331*, *731*, *1077*, *1076*

$C_{16}H_{14}O_2$ 2,7-Диацетилаце-нафтен	CH_3OC … $COCH_3$	Из аценафтена и уксусного ангидрида с $AlCl_3$ при 140 °C	195 (т. пл. диокси-ма 223—229)	—	*331*
$C_{16}H_{14}O_2$ 2,5-Диацетилаце-нафтен	$COCH_3$, $COCH_3$	1. Как выше 2. Из аценафтена и ацетилхлорида	149	19	*731, 1076, 1320*
$C_{16}H_{14}O_2$ 7-Карбэтоксицикло-проп [*a*] аценафтен	CH—$COOC_2H_5$, HC—CH	Действие диазоуксусного эфира на аценафтилен	—	—	*751*
$C_{16}H_{14}O_2$ 4-*трет*-Бутилаце-нафтенхинон	OC—CO, $C(CH_3)_3$	Окисление 4-*трет*-бутилаценафтена $Na_2Cr_2O_7$	138—139	20	*553, 920, 961*
$C_{16}H_{14}O_2$ 2-*трет*-Бутилаце-нафтенхинон	OC—CO, $C(CH_3)_3$	Окисление 2-*трет*-бутилаценафтена $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH	152—154,5	—	*920, 961*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{16}H_{14}O_3$ 4-*трет*-Бутилиафталевый ангидрид	O, OC, CO, $C(CH_3)_3$	Окислеиие 4-*трет*-бутилацеиафтеиа	201—202 (т. пл. имида 208,5—210,5)	71,7	*553, 920, 961*
$C_{16}H_{14}O_3$ 2-*трет*-Бутилнафталевый аигидрид	O, OC, CO, $C(CH_3)_3$	Окисление 2-*трет*-бутилацеиафтеиа	163—164 (т. пл. имида 201—202)	52	*690, 920, 961*
$C_{16}H_{14}O_3$ 3-*трет*-Бутилнафталевый ангидрид	O, OC, CO, $C(CH_3)_3$	Окислеиие 3-*трет*-бутилацеиафтеиа	204—205 (т. пл. имида 256)	—	*690, 920, 961*
$C_{16}H_{14}O_3$ 4-Аценафтилглиоксиловая кислота, этиловый эфир	$COCOOC_2H_5$	Коидеисация ацеиафтена с моноэтиловым эфиром хлораигидрида щавелевой кислоты	80,5 (т. кип 160—190/0,005 *мм*)	—	*872*



$C_{16}H_{14}O_3$ γ-Оксо-γ-(4-аценафтил)-масляная кислота [(γ-(4-Аценафтоил)-пропионовая кислота]	CO—CH₂—CH₂—COOH	Из аценафтена и янтарного ангидрида в присутствии $AlCl_3$ (наряду с 2-изомером)	209—210	81	*229, 624, 694, 1056*
$C_{16}H_{14}O_3$ γ-Оксо-γ-(2-аценафтил)-масляная кислота [γ-(2-Аценафтоил)-пропионовая кислота]	CO—CH₂—CH₂—COOH	Образуется наряду с 4-изомером	180—181	—	*229, 624, 694*
$C_{16}H_{14}O_4$ 9,10-Диацетоксиаценафтен	CH₃COOHC—CHOOCCH₃	Нагревание моноацетата аценафтиленгликоля с уксусным ангидридом	130	—	*277*
$C_{16}H_{14}O_4$ Аценафтен-3,4-диуксусная кислота	CH₂COOH, CH₂COOH	Из метилового эфира инданилпропионовой кислоты рядом превращений	233	—	*1264*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{16}H_{14}N_2$ 1,3-Диимино-2-метилацефеналан	HN=C C=NH CH CH_3	Конденсация аценафтена с динитрилом метилмалоновой кислоты в присутствии $AlCl_3$	—	—	*475*
$C_{16}H_{16}O$ 7-*трет*-Бутилаценафтенон-9	OC—CH_2 $(CH_3)_3C$	Циклизация 7-*трет*-бутил-1-нафтилуксусной кислоты в присутствии $AlCl_3$	89—91	49	*1122, 1123*
$C_{16}H_{16}O$ 2-*трет*-Бутилаценафтенон-9	OC—CH_2 $C(CH_3)_3$	Из 1-хлорметил-2-(*трет*-бутил)-нафталина через нитрил, омылением и последующей циклизацией	91,5—92	—	*920, 991*
$C_{16}H_{16}O$ Изопропил-4-аценафтилкетон	$COCH(CH_3)_2$	Ацилирование аценафтена в присутствии $HClO_4$	36	47	*1119*

$C_{16}H_{16}O_2$ 2-Этил-9-аценафтилуксусная кислота	H_2C—$CHCH_2COOH$, C_2H_5	Из 2-этил-9-бромаценафтена и Na-малонового эфира	112—113	66	*1087*
$C_{16}H_{16}O_2$ 3,4,5H-Бенз[*cd*]азулен-8-карбоновая кислота, этиловый эфир	HC═CH, —$COOC_2H_5$	Действие диазоуксусного эфира при 135 °C на тетрагидроаценафтен	Т. кип. 170—225/23 *мм*	—	*497*
$C_{16}H_{16}O_4$ Нафталевая кислота, диэтиловый эфир	C_2H_5OOC $COOC_2H_5$	1. Нагревание диметилового эфира нафталевой кислоты с избытком этилацетата в присутствии этилата натрия 2. Из Ag-соли нафталевой кислоты и C_2H_5I при 100 °C	59—60 (Т. кип. 238—239/19 *мм*)	—	*451*
$C_{16}H_{16}Cl_2$ 2,5-Ди-(α-хлорэтил)-аценафтен	$CHClCH_3$, $CHClCH_3$	Из соответствующего спирта и HCl	144	23	*1080*
$C_{16}H_{17}N$ 9-Метил-10-(диметиламинометил)-аценафтилен	CH_3—C═C—$CH_2N(CH_3)_2$	Нагревание диметиламина с 9-метил-10-хлорметил-аценафтиленом	120—121	20	*1203*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{16}H_{18}O$ Метилэтил-(4-аценафтил)-карбинол	$CH_3-C(OH)-C_2H_5$ (4-аценафтил)	Из 4-ацетилацеиафтена и C_2H_5MgBr	Масло	85	*1079*
$C_{16}H_{18}O$ Изопропил-(4-аценафтил)-карбинол	$CHOH-CH(CH_3)_2$ (4-аценафтил)	Из 4-формилаценафтена и $(CH_3)_2CHMgBr$	Масло	95	*1079*
$C_{16}H_{18}O_2$ 9,10-Диэтилаценафтиленгликоль	HO OH $C_2H_5-C-C-C_2H_5$	Взаимодействие аценафтенхинона с этилмагнийбромидом	197—198	—	*386, 579*

$C_{16}H_{18}O_2$ 2,5-Ди-(α-оксиэтил)-аценафтен	CH_3, CHOH, CHOH, CH_3	Восстановление соответствующего дикетона	136—137	60	*1080*
$C_{16}H_{11}O_2N$ Аценафтилиденциануксусная кислота, метиловый эфир	$H_2C—C═C—CN$, $COOCH_3$	Из аценафтенона и метилового эфира циануксусной кислоты	197	65	*1210*
$C_{16}H_{12}O_2Cl_2$ 2,4-Ди-(хлорацетил)-аценафтен	CH_2Cl, CO, $COCH_2Cl$	Конденсация аценафтена с двумя молекулами хлорацетилхлорида	190	—	*106*
$C_{16}H_{16}O_2S$ α-(4-Аценафтилтио)-масляная кислота	S—CH, C_2H_5, COOH	Из 4-меркаптоаценафтена и α-хлормасляной кислоты в щелочной среде	91	—	*1098*

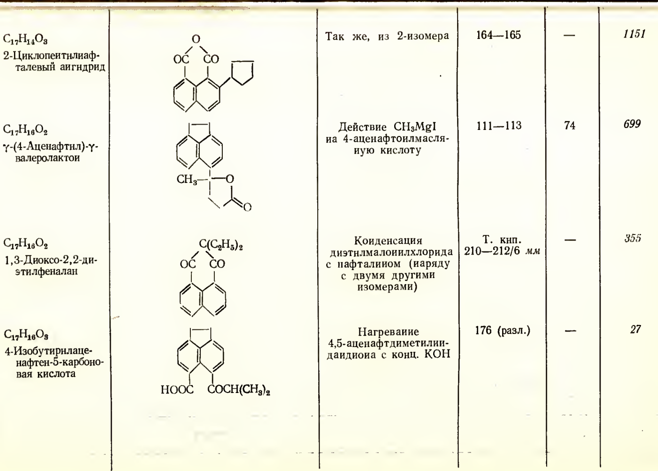
Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{16}H_{17}O_2Br$ 4-Бром-9,10-диэтил-аценафтиленгликоль	HO OH; C_2H_5—C—C—C_2H_5; Br	Из 4-бромаценафтенхинона и этилмагнийбромида	196 (из бензола)	—	*111*
$C_{16}H_{17}NCl_2$ 4-(Ди-β-хлорэтил)-аминоаценафтен	$N(CH_2CH_2Cl)_2$	Из соответствующего диоксипроизводного и $POCl_3$	40,5—41,5	70	*1111*
$C_{16}H_{19}O_2N$ 4-(Ди-β-оксиэтил-амино)-аценафтен	$N(CH_2CH_2OH)_2$	Из 4-аминоаценафтена и окиси этилена	Т. кип. 262—265/22 *мм*	61,7	*1111*
$C_{17}H_{18}$ 4-Циклопентилаценафтен		Из аценафтена и хлорциклопентана в присутствии $AlCl_3$ (наряду с 2- и 3-изомерами)	37—38	—	*546, 1151*

$C_{17}H_{18}$ 2-Циклопентилаценафтен		Из аценафтена и хлорциклопентана в присутствии $AlCl_3$	Масло (n_D^{20} 1,6213)	—	*1151*
$C_{17}H_{18}$ 3-Циклопентилаценафтен		Длительное нагревание 2- и 4-изомеров с $AlCl_3$	85—86	27	*1151*
$C_{17}H_{12}O_6$ 1,3-Диоксо-2,2-диметилфеналан-4,5-дикарбоновая кислота	HOOC COOH OC CO $C(CH_3)_2$	Окисление продукта конденсации аценафтена с диметилмалонилхлоридом	209	—	*27*
$C_{17}H_{14}O_2$ 1,3-Диоксо-2,2-диметилацефеналан	OC CO $C(CH_3)_2$	Конденсация аценафтена с диметилмалонилхлоридом	129	—	*27*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{17}H_{14}O_2$ ω-Изопропилиден-аценафталид	OC C=C(CH$_3$)$_2$ O	Нагревание 4,5-аценафтдиметилиндандиона выше температуры плавления	176	—	27
$C_{17}H_{14}O_2$ 7,9-Диоксо-8,8-диметилциклопент [d] аценафтен	CO C(CH$_3$)$_2$ CO	Образуется вместе с 4,5-диоксоизомером	176,5—177,5	—	27
$C_{17}H_{14}O_3$ 3-Циклопентилнафталевый ангидрид	O OC CO	Окисление 3-циклопентилаценафтена	157—158	—	1151
$C_{17}H_{14}O_3$ 4-Циклопентилнафталевый ангидрид	O OC CO	Окисление 4-циклопентилаценафтена	173—174	—	1151

$C_{17}H_{14}O_3$ 2-Циклопентилнафталевый ангидрид		Так же, из 2-изомера	164—165	—	*1151*
$C_{17}H_{16}O_2$ γ-(4-Аценафтил)-γ-валеролактон		Действие CH_3MgI на 4-аценафтоилмасляную кислоту	111—113	74	*699*
$C_{17}H_{16}O_2$ 1,3-Диоксо-2,2-диэтилфеналан		Конденсация диэтилмалонилхлорида с нафталином (наряду с двумя другими изомерами)	Т. кип. 210—212/6 *мм*	—	*355*
$C_{17}H_{16}O_3$ 4-Изобутириладенафтен-5-карбоновая кислота		Нагревание 4,5-аценафтдиметилиндандиона с конц. KOH	176 (разл.)	—	*27*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{17}H_{18}O$ 4-Пивалоилаценафтен	(аценафтен-4-ил)$COC(CH_3)_3$	Конденсация аценафтена с хлорангидридом триметилуксусной кислоты	85 (т. пл. оксима 227)	—	*749*
$C_{17}H_{18}O$ 4-Валероилаценафтен	(аценафтен-4-ил)$CO(CH_2)_3CH_3$	Из аценафтена и валероилхлорида в присутствии $HClO_4$	44	58	*1119*
$C_{17}H_{18}O_2$ γ-(4-Аценафтил)-валериановая кислота	CH_3—CH(аценафтен-4-ил)$(CH_2)_2COOH$	Восстановление аценафтил-γ-валеролактона $C_{17}H_{16}O_2$ в щелочном растворе	Т. кип. 195—200/1—2 *мм*; т. пл. анилида 130,5—132	79	*699*
$C_{17}H_{18}O_3$ 1-(Диэтилацетил)-нафталин-8-карбоновая кислота	HOOC, $COCH(C_2H_5)_2$ (нафталин, 1,8-)	Расщепление диэтилдиоксофеналана	152	—	*355*

$C_{17}H_{10}O_2N_2$ 3,7-Диоксо-2-фенил-дигидробензофталазин	N—C_6H_5; N; CO; O	Сочетание 4-оксинафталевой кислоты с хлористым фенилдиазонием	238—240	—	*177*
$C_{18}H_{12}$ 9-Фенилаценафтилен	HC=C—C_6H_5	Из аценафтенона и фенилмагнийбромида через фенилаценафтенол-9	59—60	49	*49*, *937*, *1208*
$C_{18}H_{18}$ 9,10-Дипропилиден-аценафтен	C_2H_5—HC=C—C=CH—C_2H_5	Дегидратация 9,10-дипропилаценафтиленгликоля	101	—	*78*
$C_{18}H_{20}$ 4-Циклогексилаценафтен		Конденсация аценафтена с циклогексанолом	87—88	50	*1049*, *1051*, *1068*, *1150*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{18}H_{22}$ 4-Гексилаценафтен	C_6H_{13}	Конденсация аценафтена с гексеном в присутствии $ZnCl_2$	Т. кип. 170—174/4 *мм*	31,5	*196, 230*
$C_{18}H_{22}$ 2,5-Ди-*н*-пропилаценафтен	C_3H_7, C_3H_7	Восстановление 2,5-дипропионилаценафтена по Клеменсену	26—27 (т. кип. 184—188/4 *мм*)	—	*1057*
$C_{18}H_{12}O$ 9-Фенилаценафтенон-10	C_6H_5—HC—CO	Действие $AlCl_3$ на фенил-α-нафтилацетилхлорид	115,5—116,5	—	*262, 392, 1004*
$C_{18}H_{12}O_3$ 1-Бензоилнафталин-8-карбоновая кислота	HOOC COC_6H_5	1. Конденсация нафталоилхлорида с бензолом 2. Окисление 9-фенилаценафтенола-10 $KMnO_4$	115—120 (разл.) (из уксусной кислоты)	76	*182, 392, 899*

$C_{18}H_{13}N_3$ 2-Фенилаценафто [3,4-*d*] 1,2,3-триазол	N, N—N—C_6H_5	Окисление 4-амино-3-бензолазоаценафтена раствором $CuSO_4$	186	—	*637*
$C_{18}H_{14}O$ 9-Фенилаценафтенол-9	OH, C_6H_5—C—CH_2	Из аценафтенона и C_6H_5MgBr	97—99	37	*1208*
$C_{18}H_{14}O$ 9-Фенилаценафтенол-10	C_6H_5—HC—CHOH	Восстановление 9-фенилаценафтенона-10	167,2—167,7	—	*392, 937*
$C_{18}H_{14}S$ 4-Аценафтилфенилсульфид	S—C_6H_5	Из 4-иодаценафтена и тиофенола	92—94	86	*1099*
$C_{18}H_{15}N_3$ 3-Бензолазо-4-аминоаценафтен	N_2—C_6H_5, NH_2	Сочетание хлористого фенилдиазония с 4-аминоаценафтеном	140	—	*637*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °С	Выход %	Литература
$C_{18}H_{16}O_2$ 7-Метилтетрагидро-флуорантен-10-карбоновая кислота	CH_3 — COOH	Нагревание аценафтилена с сорбиновой кислотой при 200 °С	245—246,2	30	*597*
$C_{18}H_{17}N$ 1-(4′-Аценафтил)-2,5-диметилпиррол	N, CH_3, CH_3	Нагревание эквимолекулярных количеств ацетонилацетона и 4-аминоаценафтена в смеси спирта с уксусной кислотой (10 : 1)	92	—	*983*
$C_{18}H_{18}O_2$ 2,5-Дипропионил-аценафтен	COC_2H_5, COC_2H_5	Конденсация аценафтена с пропионилхлоридом в присутствии $AlCl_3$	122—123 (т. пл. пикрата 129)	—	*676*, *932*, *1057*, *1071*
$C_{18}H_{18}O_3$ ω-Пивалоилметил-нафталид	O, OC, CH—CH_2, $COC(CH_3)_3$	Из нафтальдегидной кислоты и пинаколина в щелочном растворе	113—114 (т. пл. оксима 187—189)	—	*374*

$C_{18}H_{18}O_3$ 2,5-Ди-*н*-пропилнафталевый ангидрид		Окисление 2,5-ди-*н*-пропилаценафтена хромпиком	126—127	64	*1057*
$C_{18}H_{20}O$ 4-Капроилаценафтен		Конденсация аценафтена с капроилхлоридом в присутствии $AlCl_3$	44 (т. кип. 232—235/10 *мм*)	—	*496*
$C_{18}H_{20}Cl_2$ 2,5-Ди-(α-хлорпропил)-аценафтен		Из соответствующего спирта и HCl	155	25,3	*1080*
$C_{18}H_{22}O_2$ 9,10-Дипропилаценафтиленгликоль		Действие бромистого пропилмагния на аценафтенхинон	173 (из бензола)	—	*78*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{18}H_{22}O_2$ 2,5-Ди-(α-оксипропил)-ацеиафтен		Восстаиовлеиие соответствующего дикетоиа	116—117	58	*1080*
$C_{18}H_8O_2Br_4$ 7,8,9,10-Тетрабром-6,7,10,10а-тетрагидро-7,10-эидооксалилфлуораитеи		Из тетрабром-*о*-беизохиноиа и ацеиафтилеиа по Дильсу — Альдеру	250 (из ксилола)	90	*761*
$C_{18}H_9O_6N_3$ N-(*м*-Нитрофенил)-4-иитронафталимид		Нагреваиие *м*-иитроаиилииа с 4-иитронафталевым аигидридом	265	46	*273*
$C_{18}H_9O_6N_3$ N-(*n*-Нитрофенил)-4-иитроиафталимид		Так же, из *n*-иитроаиилииа	305	19	*273*

$C_{18}H_{10}O_4N_2$ N-(*n*-Нитрофенил)-нафталимид		Смешение бензольных растворов нафталилхлорида и *n*-нитроанилина	240	85,6	*559*
$C_{18}H_{10}O_4N_2$ N-(*м*-Нитрофенил)-нафталимид		Как выше, из *м*-нитроанилина	230	83,6	*559*
$C_{18}H_{10}O_4N_2$ N-(*o*-Нитрофенил)-нафталимид		Как выше, из *o*-нитроанилина	233	80	*559*
$C_{18}H_{10}O_4N_2$ N-Фенил-4-нитро-нафталимид		Из 4-нитронафталевого ангидрида и анилина	227	80	*273*
$C_{18}H_{10}O_5N_2$ N-(*n*-Оксифенил)-4-нитронафталимид		Нагревание *n*-аминофенола с 4-нитронафталевым ангидридом	300—301	48	*273*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{18}H_{11}O_2N$ N-Фенилнафталимид	O=C–N–C=O, N–C$_6$H$_5$	Нагревание нафталевого ангидрида с анилином	202	68	*248, 611*
$C_{18}H_{11}O_2N$ N-Бензоилнафтостирил	—CO, —N—CO—	Нагревание нафтостирила с бензоилхлоридом	170	—	*446*
$C_{18}H_{11}O_3N$ N-(*o*-Оксифенил)-нафталимид	O=C–N–C=O, HO	Из *o*-аминофенола и нафталевого ангидрида	315—316	69	*248*
$C_{18}H_{11}O_3N$ N-(*n*-Оксифенил)-нафталимид	O=C–N–C=O, —OH	Из *n*-аминофенола и нафталевого ангидрида	310	38	*248*

$C_{18}H_{12}O_2N_2$ N-(*м*-Аминофенил)-нафталимид		Нагревание эквимолекулярных количеств нафталевого ангидрида и *м*-фенилендиамина	227	69	*248, 559*
$C_{18}H_{12}O_2N_2$ N-(*п*-Аминофенил)-нафталимид		Восстановление соответствующего нитропроизводного	228	84,2	*559*
$C_{18}H_{12}O_2N_2$ N-(*о*-Аминофенил)-нафталимид		Как выше	205	22,2	*559*
$C_{18}H_{13}O_3N$ N-Фенилнафталаминовая кислота		Нагревание N-фенилнафталимида с раствором NaOH	296		*611*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{18}H_{13}O_4N_3$ N-(2′,4′-Динитрофенил)-4-аминоаценафтен		Нагревание 4-аминоаценафтена с 2,4-динитрохлорбензолом	195—196	95	*571*
$C_{18}H_{14}O_2S$ 4-Аценафтилфенилсульфон		Из аценафтена и бензолсульфохлорида в присутствии $AlCl_3$ при 140 °C	184—185	90	*1099*
$C_{18}H_{20}O_2N_2$ 4,5-Ди-(пропиониламино)-аценафтен		Действие HCl на диоксим 4,5-дипропионилаценафтена	181—182	—	*676, 932*
$C_{18}H_{21}ON$ 3-(1′-Пиперидинометил)-аценафтенол-4		Из 4-оксиаценафтена и бис-(пиперидино)-метана	76—77	94	*657*
$C_{18}H_9O_4N_2Cl$ N-(*n*-Хлорфенил)-4-нитронафталимид		Нагревание 4-нитронафталевого ангидрида с *n*-хлоранилином	270	65	*273*

$C_{18}H_9O_4N_2Cl$ N-(*м*-Хлорфенил)-4-нитронафталнмнд	—	Так же	245	62	*273*
$C_{18}H_{10}O_2NCl$ N-(*п*-Хлорфенил)-нафталимид		Из *п*-хлоранилнна и нафталевого ангндрнда	228	38	*248*
$C_{18}H_{10}O_2NBr$ N-(*п*-Бромфеннл)-иафталнмнд		Из *п*-бромаинлнна н нафталевого аигндрнда	230	53	*248*
$C_{18}H_{14}O_4N_2S$ 3-Нитро-4-бензол-сульфамидоаце-нафтен		1. Нитрование 4-бензол-сульфамидоацеиафтена 2. Из 3-интро-4-амнно-ацеиафтена н бензолсульфохлорида	213	87	*1112*
$C_{18}H_{15}O_2NS$ Аценафтеи-4-суль-фокислота, N-фе-ииламид		Из ацеиафтеи-4-сульфо-кнслоты н анилниа	226	57	*1100*
$C_{18}H_{16}O_2N_2S$ 3-Амино-4-бензол-сульфамидоаце-иафтеи		Восстановлеиие соответствующего ннтросоединеиия	187 (разл.)	70	*1112*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{18}H_{16}O_3NAs$ 2-(4′-Аценафтил-амино)-*о*-фенил-арсиновая кислота	—NH— ; $AsO(OH)_2$	Из 4-аминоаценафтена и *о*-бромфениларсиновой кислоты в присутствии K_2CO_3 и меди	180—181	—	*930*
$C_{18}H_{14}O_2NClS$ Аценафтен-4-сульфокислота, *о*-хлор-фениламид	—SO_2NH— ; Cl	Из аценафтен-4-сульфокислоты и *о*-хлоранилина	232	64	*1110*
$C_{19}H_{14}$ 4,5-Дигидро-11Н-индено [7,1-*ab*] флуорен		Из 1′-оксо-6,7,8,8а-тетрагидро-3,4-цикло-пентеноаценафтена рядом превращений	170—172	—	*988*
$C_{19}H_{14}$ 4-Бензилаценафти-лен	HC=CH ; CH_2—	Дегидрогенизация 4-бензилаценафтена	104—105	—	*582*
$C_{19}H_{14}$ 9-Бензилиденаце-нафтен	H_2C—C=CH—	Гидрирование 9-бензоилаценафтена с последующей дегидратацией карбинола	98—98,5	—	*1082*

$C_{19}H_{16}$ 3-Бензилаценафтен	CH_2	Из аценафтена и бензилхлорида в присутствии $ZnCl_2$ или титана	Т. кип. 112—113/49 *мм*	—	*795*
$C_{19}H_{16}$ 4-Бензилаценафтен	CH_2	1. Восстановление 4-бензоилаценафтена 2. Из бензилхлорида и аценафтена в присутствии $ZnCl_2$ при 125—180 °С	110—111	35—40	*442*, *795*, *925*
$C_{19}H_{16}$ 9-Бензилаценафтен	$H_2C—CH—CH_2$	Гидрирование 9-бензилиденаценафтена	Т. пл. пикрата 81—82	—	*1082*, *1314*
$C_{19}H_{10}O_3$ 4-Бензоилаценафтенхинон	OC—CO, O=C	Окисление 4-бензоилаценафтена	199—200 (триоксим разлагается при 94—96)	—	*442*
$C_{19}H_{10}O_4$ 4-Бензоилнафталевый ангидрид	O, OC CO, O=C	Окисление 4-бензоилаценафтена $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH	200—201	—	*23*, *442*, *582*, *1231*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{19}H_{10}O_4$ 3-Бензоилнафталевый ангидрид		Окисление дибензилдинафтилентиофена или 3-бензилаценафтена	196	—	*560, 561, 1007*
$C_{19}H_{12}O$ 5-Оксо-1,2,5-*H*-индено [6,7,1-*mna*] антрацен		Циклизация *о*-хлорбензоилаценафтена	242—245	—	*87*
$C_{19}H_{12}O$ 9-Бензилиденаценафтенон-10		Конденсация бензальдегида с аценафтеноном	107	—	*370, 1209*
$C_{19}H_{12}O_2$ 9-Салицилальаценафтенон-10		Конденсация салицилового альдегида с аценафтеноном	167	—	*150, 329*

$C_{19}H_{12}O_{2}$ 9-Окси-10-бензоил-аценафтилен	HO—C=C—C(=O)—	Омыление 9-бензоил-10-бензоил-оксиаценафтилена ($C_{26}H_{16}O_{3}$)	100	—	*49*
$C_{19}H_{12}O_{2}$ 2-Фенил-1,3-диоксо-феналан	CH— OC CO	Нагревание фенилуксусной кислоты с нафталевым ангидридом и ацетатом натрия при 230—240 °C	214—216	48	*1265, 1266*
$C_{19}H_{12}O_{2}$ 3-Бензальнафталид	O OC C=CH—	Нагреванне фенилуксусной кислоты с нафталевым ангидридом и ацетатом натрня (наряду с 2-фенил-1,3-диоксо-феналаном)	146—148	34	*1265, 1266*
$C_{19}H_{12}O_{3}$ 9-(2′,4′-Диокси-бензилиден)-аце-нафтенон-10	OC—C=CH— —OH OH	Конденсация аценафтенона с 2,4-диоксибензальде-гидом	167—169	—	*150, 329*
$C_{19}H_{12}O_{3}$ 3-Бензилнафтале-вый ангидрид	O OC CO CH_{2}—	Окисление бензилаценафтена (наряду с 3-бензоилнафталевым ангидридом)	175—196 (т. пл. имида 227)	—	*560, 1007*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{19}H_{12}O_3$ 4-Бензилнафталевый ангидрид		Восстановление 4-бензоилнафталевого ангидрида	170—171	—	*442*
$C_{19}H_{13}N$ 3,4-Дигидриндено [7,1-*ab*] акридин		Из 3-аминоаценафтена и *o*-хлорбензойной кислоты	188	—	*989*
$C_{19}H_{13}N$ 3,4-Дигидриндено [1,7-*bc*] акридин		Как выше, из 4-аминоаценафтена	183	—	*989*
$C_{19}H_{13}N$ 1,2-Дигидриндено [7,1-*bc*] акридин		Циклизация N-(2-аценафтенил)-антраниловой кислоты в присутствии $POCl_3$	153	—	*989*

$C_{19}H_{14}O$ 4-Бензоилаценафтен		1. Из аценафтена и бензоилхлорида в сероуглероде в присутствии $AlCl_3$ 2. Из аценафтена и бензойной кислоты в присутствии HF	100—101 (т. кип. 120—140/3 *мм*; т. пл. фенилгидразона 140; т. пл. оксима 185)	60 82	*23, 229, 442, 1152, 1231*
$C_{19}H_{14}O$ 2-Бензоилаценафтен		Из аценафтен-2-карбоновой кислоты и фенилмагнийбромида	91,5—92	—	*233, 1154*
$C_{19}H_{14}O$ 9-Бензоилаценафтен		Из аценафтилена и бензальдегида	195—198	—	*73*
$C_{19}H_{15}N$ 4-Бензилиденаминоаценафтен		Из 4-аминоаценафтена и бензальдегида	50	75	*1100*

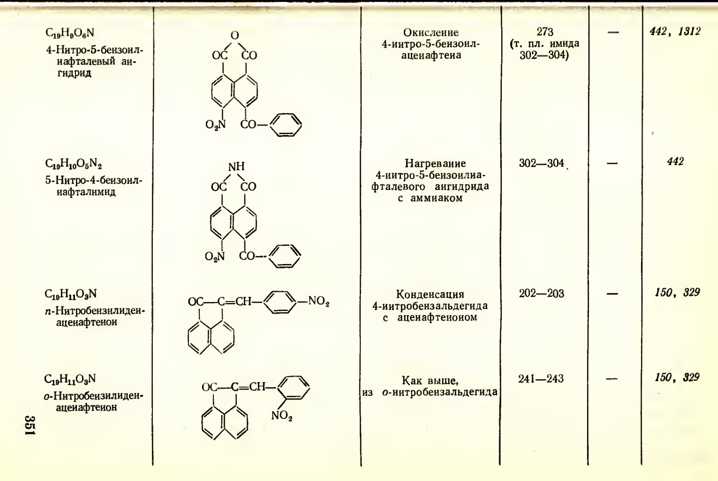
Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{19}H_{16}O$ Фенил-4-аценафтилкарбинол	CH— ; OH	Восстановление 4-бензоилаценафтена цинковой пылью	113—114	—	*442*
$C_{19}H_{16}O_6$ Нафталилиденмалоновый эфир	O ; OC ; $C{=}C(COOC_2H_5)_2$	Из нафталилхлорида и натриймалонового эфира	143	—	*609*
$C_{19}H_{16}S$ 4-Аценафтил-*n*-толилсульфид	S— ; $—CH_3$	Из 4-иодаценафтена и *n*-тиокрезола	109—110	76	*1099*
$C_{19}H_{18}O_2$ 8,8-Диэтил-7,9-диоксоциклопентано [*d*] аценафтен	CO ; $C(C_2H_5)_2$; CO	Конденсация диэтилмалонилхлорида с аценафтеном	109—111	—	*342, 355*

$C_{19}H_{18}O_2$ 2,2-Диэтнл-1,3-диоксоацефеналан	(структурная формула: OC, CO, $C(C_2H_5)_2$)	Конденсацня диэтилмалонилхлорнда с аценафтеном в прнсутствин $AlCl_3$	156	—	*342, 355*
$C_{19}H_{22}O$ 4-*н*-Гептанонлаценафтен	(структурная формула: COC_6H_{13})	Из аценафтена н хлорангидрида энантовой кнслоты в присутствни $AlCl_3$	38 (т. кип. 261—263/15 *мм*)	—	*496*
$C_{19}H_{24}O_2$ 2-(4′-Аценафтнл)-5-метилгександиол-2,5	$CH_3—C(OH)—CH_2CH_2—C(CH_3)_2(OH)$	Из 4-(β-ацетопропионнл)-аценафтена и CH_3MgI	125—126	—	*918*
$C_{19}H_9O_4Cl$ 2-Беизоил-4-хлорнафталевый ангидрид	(структурная формула: OC, O, CO, C=O, Cl)	Окнсление 2-бензоил-4-хлораценафтена	257,5—258,5	—	*1232*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{19}H_9O_4Cl$ 2-Бензоил-5-хлорнафталевый аигидрид		Так же, из 2-беизоил-5-хлор-ацеиафтеиа	215—216	—	*1232*
$C_{19}H_9O_4Br$ 2-Беизоил-4-бромнафталевый ангидрид		Так же, из 2-беизоил-4-бром-аценафтена	250—251	—	*1232*
$C_{19}H_9O_4Br$ 2-Бензоил-5-бромнафталевый ангидрид		Так же, из 2-беизоил-5-бром-аценафтена	250—251	—	*1232*



$C_{19}H_{9}O_{6}N$ 4-Нитро-5-бензоил-нафталевый ангидрид		Окисление 4-нитро-5-бензоил-аценафтена	273 (т. пл. имида 302—304)	—	*442, 1312*
$C_{19}H_{10}O_{5}N_{2}$ 5-Нитро-4-бензоил-нафталимид		Нагревание 4-нитро-5-бензоилнафталевого ангидрида с аммиаком	302—304	—	*442*
$C_{19}H_{11}O_{3}N$ *n*-Нитробензилиден-аценафтенон		Конденсация 4-нитробензальдегида с аценафтеноном	202—203	—	*150, 329*
$C_{19}H_{11}O_{3}N$ *o*-Нитробензилиден-аценафтенон		Как выше, из *o*-нитробензальдегида	241—243	—	*150, 329*

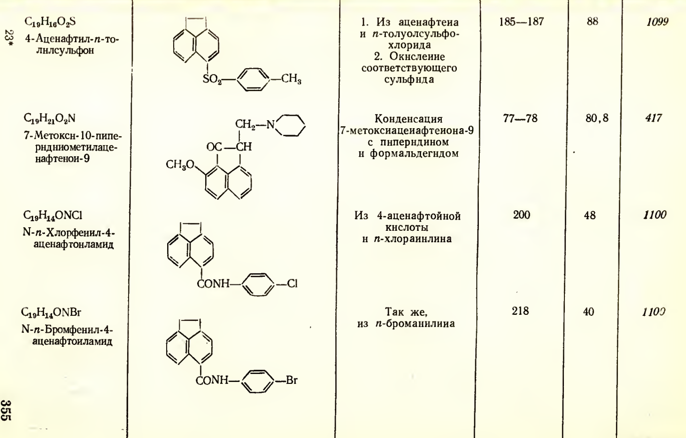
Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{19}H_{12}O_2N_2$ N-Бензилнден-N'-нафталидеигидразин		Действне уксусного ангидрида на иафталнлбензальгидразон-гндрат	143—145	90	*214, 217*
$C_{19}H_{12}O_4N_2$ N-(*о*-Толил)-4-нитронафталимид		Нагревание *о*-толундина с 4-интронафталевым ангндрндом	198	75	*273*
$C_{19}H_{12}O_4N_2$ N-(*м*-Толил)-4-ннтронафталимнд	—	Нагревание *м*-толуиднна с 4-интроиафталевым аигидрндом	250	78	*273*
$C_{19}H_{12}O_4N_2$ N-(*п*-Толнл)-4-нитронафталнмнд		Так же, нз *п*-толундииа	250	74	*273*

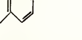
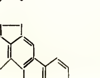
$C_{19}H_{13}O_2N$ N-(*о*-Толил)-иафталимид		Из *о*-толуидина и иафталевого аигидрида	212—214	62	*248*
$C_{19}H_{13}O_3N$ 3-(4′-Аценафтонл)-пнрндин-2-карбоновая кнслота		Из ацеиафтена н аигидрида хииолиновой кислоты в присутствии $AlCl_3$	168—169 (разл.) (т. пл. метилового эфнра 113—114)	10	*519, 523*
$C_{19}H_{13}O_3N$ 4-Ннтро-5-бензоилаценафтен		Нитроваине 4-бензоилацеиафтеиа	169—171	—	*442, 1312*
$C_{19}H_{14}O_2N_2$ 4-(*п*-Ннтробеизнлнденамино)-аценафтен		Из 4-амииоаценафтена и *п*-нитробензальдегида	222	76	*1100*

Продолжени

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{19}H_{14}O_2N_2$ N-(*о*-Аминобензил)--нафталимид	N—CH_2—; OC, CO; H_2N	Из нафталевого ангидрида и *о*-аминобензиламина	233,5—235	—	*265, 933*
$C_{19}H_{14}O_2N_2$ N-(Метилфениламино)-нафталимид	N—N(CH_3)(C_6H_5); OC, CO	Из нафталевого ангидрида и метилфенилгидразина	210	—	*437*
$C_{19}H_{15}ON$ 4-(Салицилиденамино)-аценафтен	N=CH—; HO	Из 4-аминоаценафтена и салицилового альдегида	80	73	*1100*
$C_{19}H_{15}O_2N$ 4-Салициламиноаценафтен	NH—CO—; HO	Из 4-аминоаценафтена и салициловой кислоты	200	56	*1100*

$C_{19}H_{16}O_2S$ 4-Аценафтил-*n*-толилсульфон		1. Из аценафтена и *n*-толуолсульфохлорида 2. Окисление соответствующего сульфида	185—187	88	*1099*
$C_{19}H_{21}O_2N$ 7-Метокси-10-пиперидинометилаценафтенон-9		Конденсация 7-метоксиаценафтенона-9 с пиперидином и формальдегидом	77—78	80,8	*417*
$C_{19}H_{14}ONCl$ N-*n*-Хлорфенил-4-аценафтоиламид		Из 4-аценафтойной кислоты и *n*-хлоранилина	200	48	*1100*
$C_{19}H_{14}ONBr$ N-*n*-Бромфенил-4-аценафтоиламид		Так же, из *n*-броманилина	218	40	*1100*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{19}H_{14}ONI$ N-*n*-Иодфенил-4-аценафтоиламид		Так же, из *n*-иоданилина	230	35	*1100*
$C_{20}H_{12}$ Бензо [k] флуорантен		Из аценафтенхинона и *o*-фенилендиацетонитрила через диамид динафтилена	—	—	*282*
$C_{20}H_{12}$ Бензо [j] флуорантен		Дегидрирование соответствующего тетрагидропроизводного ($C_{20}H_{16}$)	165	—	*842*
$C_{20}H_{14}$ 6,7-Ацехризен		Восстановление соответствующего кетона	238—239	—	*542*

$C_{20}H_{14}$ Аценафтантрацен		Циклизация 4-(*о*-толуил)-аценафтена в присутствии $AlCl_3$	192—193,5	—	*87, 481, 482, 577, 796*
$C_{20}H_{16}$ 9,12,13,14-Тетрагидро-10,11-бензофлуорантен		Из аценафтенона и фенилэтилмагнийбромида	163	40	*842*
$C_{20}H_{22}$ 9,10-Диизобутилиденаценафтен	$(CH_3)_2HC$ $CH(CH_3)_2$ HC=C—C=CH	Дегидратация 9,10-диизобутилаценафтиленгликоля	Т. кип. 215/1,5 *мм*	—	*78*
$C_{20}H_{26}$ 2,7-Ди-*трет*-бутилаценафтен	$(CH_3)_3C$ $C(CH_3)_3$	Из аценафтена и *трет*-бутилхлорида в присутствии $FeCl_2$	136—136,5 (т. кип. 358—360)	—	*920*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{20}H_{26}$ 3,6-Дн-*трет*-бутил-аценафтен	$(CH_3)_3C$ … $C(CH_3)_3$	Из аценафтена и *трет*-бутилхлорида в присутствии $AlCl_3$	162—163	—	*690, 920, 961*
$C_{20}H_{26}$ 2,6-Ди-*трет*-бутил-аценафтен	$(CH_3)_3C$ … $C(CH_3)_3$	Из аценафтена и *трет*-бутилхлорида в присутствии $AlCl_3$ при минус 5—минус 10 °C	97,5—98	—	*961*
$C_{20}H_8O_6$ 4,5-Фталоил-3-окси-нафталевый ангидрид	O, OC, CO, OH, OC, CO	Конденсация 3-оксинафталевого ангидрида с фталевым ангидридом в присутствии $AlCl_3$	>340	—	*138*
$C_{20}H_{10}O_6$ 4-(2′-Карбоксибен-зоил)-нафталевый ангидрид	O, OC, CO, COOH, CO	Окисление аценафтоилбензойной кислоты $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH	229 (т. пл. имида >300)	—	*23*

$C_{20}H_{12}O_2$ 4,5-Фталоилаценафтен	OC CO	Нагревание аценафтена с фталевым ангидридом в присутствии $AlCl_3$	196 (т. пл. фенилгидразона 225)	55—60	*68, 140, 925*
$C_{20}H_{12}O_2$ 3,4-Фталоилаценафтен	OC CO	Нагревание аценафтоилбензойной кислоты с PCl_5 до 200 °C	215—220	Выход мал	*23*
$C_{20}H_{14}O$ (β-Фенил)-этилиденаценафтенон	OC—C=CHCH$_2$—	Конденсация аценафтенона с β-фенилацетальдегидом	95—97	—	*150*
$C_{20}H_{14}O$ *n*-Метилбензилиденаценафтенон	OC—C=CH— —CH$_3$	Из аценафтенона и *n*-метилбензальдегида	129—130	75—85	*1213*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °С	Выход %	Литература
$C_{20}H_{14}O_3$ 2 (4′-Аценафтоил)-бензойная кислота		Из фталевого ангидрида и аценафтена в присутствии $AlCl_3$	190—200 (т. пл. метилового эфира 128)	75—90	*23*, *925*
$C_{20}H_{15}N$ α-Фенил-(9-аценафтил)-уксусная кислота, нитрил		Из 9-бромаценафтена и натрийбензилцианида	132—133	50	*1269*
$C_{20}H_{16}O$ 4-*о*-Толуилаценафтен		Из *о*-толуилхлорида и аценафтена в присутствии $AlCl_3$	139—140 (из метилэтилкетона)	—	*481*, *796*
$C_{20}H_{16}O$ 4-Аценафтилбензилкетон		Действие хлорангидрида фенилуксусной кислоты на аценафтен	114 (из спирта)	65—68	*403*, *509*. *927*, *692*

$C_{20}H_{16}O$ 2-Аценафтилбензилкетон	CO, $CH_2C_6H_5$	Так же	81—81,5	—	*692*
$C_{20}H_{16}O_2$ α-Фенил-(9-аценафтил)-уксусная кислота	H_2C—CH, CH, COOH, C_6H_5	Омыление нитрила ($C_{20}H_{15}N$)	213—214	66	*1269*
$C_{20}H_{17}N$ 4-(или 5)-Амино-9-(*п*-метилбензилиден)-аценафтен	H_2C—C=CH—C_6H_4—CH_3, NH_2	Восстановление соответствующего нитросоединения	155 (из смеси спирта и петролейного эфира)	—	*494*
$C_{20}H_{18}O$ Метилфенил-9-аценафтилкарбинол	H_2C—CH—C(OH)(CH_3)(C_6H_5)	Из аценафтена и ацетофенона под действием солнечного света (1 месяц)	98—99	—	*255*
$C_{20}H_{18}O$ Бензил-(4-аценафтил)-карбинол	HO—CH—$CH_2C_6H_5$	Из 4-формилаценафтена и $C_6H_5CH_2MgBr$	118—119	56	*1079*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{20}H_{18}O$ Метилфенил-4-аценафтилкарбинол	HO—C(C$_6$H$_5$)(CH$_3$)	Из 4-ацетилаценафтена и C_6H_5MgBr	120—122	34	*1079*
$C_{20}H_{22}O_2$ 4,5-Ди-*трет*-бутилаценафтенхинон	OC—CO; (CH$_3$)$_3$C C(CH$_3$)$_3$	Окисление 4,5-ди-*трет*-бутилаценафтена	213—214	—	*553*
$C_{20}H_{22}O_2$ 2,7-Ди-*трет*-бутилаценафтенхинон	OC—CO; (CH$_3$)$_3$C C(CH$_3$)$_3$	Окисление 2,7-ди-*трет*-бутилаценафтена	147—148,8	—	*920*
$C_{20}H_{22}O_3$ 4,5-Ди-*трет*-бутилнафталевый ангидрид	O; OC CO; (CH$_3$)$_3$C C(CH$_3$)$_3$	Окисление 4,5-ди-*трет*-бутилаценафтена	211	—	*553*

$C_{20}H_{22}O_3$ 3,6-Дн-*трет*-бутилнафталевый ангидрнд	O; OC CO; $(CH_3)_3C$; $C(CH_3)_3$	Окнсление 3,6-ди-*трет*-бутилаценафтена	211—212	—	*690*
$C_{20}H_{24}O$ 4-*н*-Октанонлаценафтен	COC_7H_{15}	Конденсацня аценафтеиа с октанонлхлорндом в присутствин $AlCl_3$	39 (т. кнп. 248—250)	—	*496*
$C_{20}H_{25}Cl$ 4-Хлор-3,6-ди-*трет*-бутилаценафтен	$(CH_3)_3C$; $C(CH_3)_3$; Cl	Хлорирование 3,6-ди-*трет*-бутилаценафтена	124—125	69	*690*
$C_{20}H_{25}Br$ 3-Бром-4,5-дн-*трет*-бутилаценафтен	Br; $(CH_3)_3C$; $C(CH_3)_3$	Бромирование 4,5-дн-*трет*-бутнлаценафтена	137—138	—	*833*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{20}H_{26}O_2$ 9,10-Диизобутил-аценафтиленгликоль	HO OH $(CH_3)_2HCH_2C—C—C—CH_2CH(CH_3)_2$	Действие изобутилмагнийбромида на аценафтенхинон	132 (из бензола)	—	*78*
$C_{20}H_{13}O_2N$ 4-Фталимидоаценафтен	OC N OC	Действие фталевого ангидрида на 4-аминоаценафтен	229	—	*782*
$C_{20}H_{15}O_2N$ 4-Нитро-10-*п*-метилбензилиден-аценафтен	$H_2C—C{=}CH—C_6H_4—CH_3$ NO_2	Длительное нагревание 4-нитроаценафтена с *п*-метилбензальдегидом в присутствии пиперидина	183 (из ацетона)	35	*494*
$C_{20}H_{15}O_3N$ 4-Нитро-10-*п*-метоксибензилиден-аценафтен	$H_2C—C{=}CH—C_6H_4—OCH_3$ NO_2	Конденсация анисового альдегида с 4-нитроаценафтеном в присутствии пиперидина	218	97	*494*

$C_{20}H_{15}O_3N$ 4-Нитро-5-(феиил-ацетил)-ацеиафтен		Нитрование аценафтилбензилкетона коиц. HNO_3 в уксусиом аигидриде	189	—	*927*
$C_{20}H_{17}ON$ 4-Амино-10-(*п*-мет-оксибеизилнден)-аценафтен		Восстаиовлеие соответствующего нитросоедииеиия	162 (разл.) (т. пл. ацетил-производиого 262)	—	*494*
$C_{20}H_{21}O_3Cl$ 4-Хлор-3,6-ди-*трет*-бутилнаф-талевый аигидрид		Окисленне 4-хлор-3,6-дн-*трет*-бутнлаценафтеиа	170,5—171	82	*690*
$C_{20}H_{25}O_2N$ 2-Нитро-4,5-дн-*трет*-бутилаце-нафтен		Нитрование 4,5-ди-*трет*-бутил-аценафтеиа	144	—	*833*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{21}H_{10}O_3$ 9-Индандионилен-аценафтенон-10		Действие H_2SO_4 на дииндандионилаце-нафтенон	191—192	71,7	*901*
$C_{21}H_{16}O_3$ Нафталилметил-*м*-толилкетон		Из нафтальальдегидной кислоты и метил-*м*-толилкетона	118—120	—	*374*
$C_{21}H_{20}O$ Метилбензил-4-аце-нафтилкарбинол		Из 4-ацетилаценафтена и $C_6H_5CH_2MgBr$	103—104	55	*1079*

$C_{21}H_{24}O_2$ 2-(4′-Аценафтил)-циклопентануксусная кислота, этиловый эфир	$CH_2—COOC_2H_5$	Конденсация этилового эфира циклопентен-2-илуксусной кислоты с аценафтеном	245	—	*495*
$C_{21}H_{26}O$ 4-*н*-Нонаноилаценафтен	COC_8H_{17}	Конденсация *н*-нонаноилхлорида с аценафтеном в присутствии $AlCl_3$	33—34 (т. кип. 259—262)	—	*496*
$C_{21}H_{15}O_4N$ 4-Нитро-10-(2′-ацетоксибензилиден)-аценафтен	$OCOCH_3$ $H_2C—C{=}CH$ NO_2	Из ацетилсалицилового альдегида и 4-нитроаценафтена в присутствии пиперидина	206	—	*150, 329*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °С	Выход %	Литература
$C_{21}H_{17}O_2N$ N-Метилфенацил-нафталимидин	CH_3, N, OC, CH—CH_2, CO	Действие CH_3NH_2 иа нафталидметил-феиилкетон	95—100 (из 50%-ного спирта)	—	*426*
$C_{21}H_{17}O_2N$ *м*-Метилфенацил-нафталимидин	H_3C, NH, OC, CH—CH_2—CO	Из иафталидметил-*м*-толилкетоиа и коиц. аммиака	152—153	—	*374*
$C_{21}H_{17}O_3N$ 9-Ацетокси-10-(N--ацетилпиридиио)--ацеиафтилен	$CH_3OC—\overset{+}{N}—C{=}C—OCOCH_3$	Взаимодействие ацеиафтенона с уксусным аигидридом и пиридиiом	145—147	—	*211, 213*

$C_{22}H_{12}$ Аценафт-(9,10)-аценафтилен		Из гликоля $C_{22}H_{14}O_2$ действием безводного HF	285—286,5	29	*1229*
$C_{22}H_{12}O_2$ 1,8-Нафталилнафталин	OC CO	Действием P_2O_5 на 8-(α-нафтоил)-1-нафтойную кислоту	~350 (разл.)	10	*899*, *1229*
$C_{22}H_{14}O_2$ α-Нафтилнафталид	O OC CH—	Нагревание α-нафтилнафтойной кислоты с фосфором и HI	192—194	—	*754*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{22}H_{14}O_2$ 9,10-(1′,8′-Нафтилен)-аценафтиленгликоль		Из аценафтенхинона и 1,8-дилитийнафталина	319—321	14	*1227*
$C_{22}H_{16}O_4$ 2,7-Диметокси-9,10-дифурилаценафтилен		Конденсация диметоксинафталина с фурфуролом	131 (т. пл. пикрата 195)	—	*300, 301*
$C_{22}H_{16}O$ 4-Мезитоилаценафтилен		Нагревание 9-бром-4-мезитоилаценафтена с пиридином	130—131	—	*858*

$C_{22}H_{20}O$ 4-Мезитоилаценафтен	CO; H_3C, CH_3, CH_3	Конденсация аценафтена с мезитоилхлоридом в присутствии $AlCl_3$	177—179	—	*858*
$C_{22}H_{28}O$ 4-*н*-Деканоилаценафтен	$CO—C_9H_{19}$	Конденсация деканоилхлорида с аценафтеном в присутствии $AlCl_3$	32 (т. кип. 278—282)	—	*496*
$C_{22}H_{30}O_2$ 9,10-Ди-*н*-амилаценафтендиол-9,10	HO OH; $C_5H_{11}—C—C—C_5H_{11}$	Действие $C_5H_{11}Li$ на аценафтенхинон в эфирном растворе в атмосфере азота	150 (из бензола)	65	*757*
$C_{22}H_{30}O_2$ 9,10-Диизоамилаценафтендиол-9,10	$(CH_3)_2HC$ HO OH $CH(CH_3)_2$; $CH_2CH_2—C—C—CH_2CH_2$	Действие изоамилмагнийбромида на аценафтенхинон	155 (из бензола)	—	*78*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{22}H_{30}O_2$ 3-(4′-Аценафтил)-6-этилоктандиол-3,6	$C_2H_5-C(OH)(C_{12}H_9)-CH_2CH_2-C(OH)(C_2H_5)_2$	Из 4-(β-ацетопропионил)-аценафтена и C_2H_5MgI	112,5—113,5	—	*918*
$C_{22}H_{12}O_4N_2$ N-(α-Нафтил)-4-нитронафталимид	(α-нафтил)-N(OC)(CO) нафталимид, NO_2	Нагревание 4-нитронафталевого ангидрида с α-нафтиламином	267	66	*273*
$C_{22}H_{13}O_2N$ N-(α-Нафтил)-нафталимид	(α-нафтил)-N(OC)(CO) нафталимид	Из α-нафтиламина и нафталевого ангидрида	143—144	50	*248*

$C_{22}H_{13}O_2N$ N-(α-Нафтоил)-нафтостирил		Из α-нафтоилхлорида и нафтостирила	152	—	*446*
$C_{22}H_{13}O_2N$ N-(β-Нафтоил)-нафтостирил	—	Так же, как α-изомер	197—198	—	*446*
$C_{22}H_{16}O_3S$ 3-(4′-Аценафтил)-карбонилтионафтен-2-карбоновая кислота		Конденсация аценафтена с тионафтен-2,3-дикарбоновой кислотой в присутствии $AlCl_3$	274—275	82,3	*1180*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{22}H_{19}OBr$ 9-Бром-4-мезитоил-аценафтен	BrHC—CH_2; CO; H_3C; CH_3; CH_3	Бромирование 4-мезитоилаценафтена N-бромсукцинимидом в присутствии перекиси бензоила	158,5—160	88	*858*
$C_{23}H_{14}O$ 9-Нафтилиденаце-нафтенон	OC—C=CH	Нагревание аценафтенона с нафтальдегидом в присутствии NaOH	152—153	15	*1213*
$C_{23}H_{16}O$ 2-(α-Нафтоил)-аце-нафтен	CO	Из 2-иодаценафтена (через Li-производное) и хлорангидрида α-нафтойной кислоты	107—108	21	*903*

$C_{23}H_{16}O$ 4-(α-Нафтоил)-аце-иафтен	CO	Из 4-нодаценафтена и хлорангидрида α-иафтойной кислоты	159—160	76	*903*
$C_{23}H_{30}O$ 4-*н*-Уидекаионлаце-нафтеи	$COC_{10}H_{21}$	Коидеисацня уидеканоилхлорида с ацеиафтеном в присутствии $AlCl_3$	35 (т. кнп. 280—282/9 *мм*)	—	*496*
$C_{23}H_{19}ONCl_2$ 10-[*n*-Бнс-(β-хлор-этнл)-амиобеи-знлиден]-аценаф-теион-9	$N(CH_2CH_2Cl)_2$ OC—C=CH	Кондеисация ацеиафтеноиа с бнс-(β-хлорэтил)-аминобензальдегидом	124—125	72	*1111*
$C_{24}H_{14}$ Цетреи (Дибензо-[*dl*, *mn*]-иафт-ацеи)		Пнролиз аценафтена или ацеиафтилеиа	262	Выход мал	*1155*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{24}H_{16}$ 9,10-Дифенилаценафтилен		Действие C_6H_5MgBr на 9-фенилаценафтенон и последующая дегидратация	164,5—166	—	*42*, *262*
$C_{24}H_{16}$ Диаценафтилен (Динафтиленциклобутан, Гептациклен)		Из аценафтилена под действием солнечного света	306—307	30	*24*, *25*, *304*, *310*
$C_{24}H_{16}$ Фенантроаценафтен (Нафт [1,2-*k*] ацефенантрилен)		Нагревание 4-(2-метил-1-нафтоил)-аценафтена при 430—450 °C	231—232	—	*825*
$C_{24}H_{16}$ Биацен (Диаценафтилиден)		1. Восстановление цинковой пылью диаценафтилидендиона $C_{24}H_{12}O_2$ 2. Действие конц. HCl на аценафтилен	272—273 (т. пл. пикрата 216—217)	—	*186*, *385*, *1091*, *1313*

$C_{24}H_{18}$ 9,9'-Диаценафтил		1. Нагревание 9-бромаценафтена с цианистой медью	285	—	*976, 1054*
		2. То же, с триэтилфосфитом		—	*1054*
		3. Нагревание аценафтилена с HCl в CH_3COOH	277	—	*1113*
$C_{24}H_{34}$ 2,4,7-Три-(*трет*-бутил)-аценафтен		Из аценафтена и *трет*-бутилхлорида в присутствии $FeCl_3$	Т. кип. 210—220/0,6 *мм*	—	*961*
$C_{24}H_{6}O_{8}$ *пери*-Ксантеноксантен-3,4,9,10-тетракарбоновая кислота, диангидрид		Нагревание 3-оксинафталевого ангидрида с CuO в нитробензоле	360	—	*441*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{24}H_8O_6$ Перилен-3,4,9,10-тетракарбоновая кислота, диангидрид		Нагревание диимида перилентетракарбоновой кислоты с 95—100%-ной H_2SO_4 при 210—215 °C	—	80	*279*
$C_{24}H_{10}O_7$ 4,4′-Окси-бис-нафталевый ангидрид		Нагревание 4-оксинафталевого ангидрида с окисью меди в нитробензоле	—	—	*441*

$C_{24}H_{12}O_2$ Диаценафтилиден-дион		1. Окисление аценафтена 2. Конденсация аценафтенона с аценафтенхиноном	295 (из уксусной кислоты)	—	*22, 34, 382, 385, 675*
$C_{24}H_{12}O_5$ Дезоксинафталевый ангидрид		Восстановление нафталевой кислоты цинковой пылью в присутствии щелочи	213—215	—	*444*
$C_{24}H_{12}N_2$ Диаценафто [1,2-*b* : 1′,2′-*e*] пиразин		Из аценафтенхинона и формамида при 170 °С	438	70—80	*1131, 1337, 1338*
$C_{24}H_{12}S$ Динафтилентиофен		Нагревание аценафтена с серой при 290—294 °С	278	—	*11, 12, 203*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °С	Выход %	Литература
$C_{24}H_{14}O$ Биацеиои (Диаценафтилиденои)		Кипячение 9,10-дибромаценафтеиа в спирте с конц. HCl	258—262	—	*385, 370*
$C_{24}H_{14}O_3$ 10-Нафталидилаценафтенои-9		Из нафтальальдегидиой кислоты н ацеиафтеноиа в щелочиой среде	226—227	—	*374*
$C_{24}H_{14}O_4$ 10-Оксо-3′,6′-диоксиспиро [ацеиафтеи-1,9′-ксантеи]		Из аценафтенхинона н резорцина в присутствин $ZnCl_2$	266—268	100	*376, 354*

$C_{24}H_{14}O_4$ 10-Оксо-2′,7′-диоксиспиро [ацеиафтеи-1,9′-ксаитеи]		Из ацеиафтеихиноиа и гидрохинона в присутствии H_2SO_4	281	—	*354*
$C_{24}H_{16}O$ 9,9-Дифенилацеиафтеиои-10		Действие HCl иа 9,10-дифеиилацеиафтилеигликоль	175—176	—	*201, 300, 301, 376, 1211*
$C_{24}H_{16}O_2$ Дифеиилиафталид		Действие феииллития иа иафталевый аигидрид	202	—	*51, 42*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{24}H_{16}O_2$ 1,8-Дибензоилнафталин		Окисление 9,10-дифенилаценафтиленгликоля	189—190	—	*201, 300*
$C_{24}H_{16}O_3$ 9,9-Ди-(*n*-оксифенил)-аценафтенон		Нагревание аценафтенхинона с фенолом в присутствии H_2SO_4	257—258 (т. пл. диацетильного производного 141)	—	*354*
$C_{24}H_{16}O_5$ 9,9-Ди-(3′,4′-диоксифенил)-аценафтенон		Конденсация аценафтенхинона с пирокатехином в присутствии H_2SO_4	250—270	—	*354*

$C_{24}H_{18}O$ Ди-4-аценафтилоксид	O	Из 4-хлораценафтена или из аценафтен-4-сульфокислоты сплавлением со щелочью	210—215	—	*86*
$C_{24}H_{18}O$ 4-(2′-Метилнафтоил)-аценафтен	CO, H_3C	Конденсация аценафтена с 2-метил-1-нафтоилхлоридом в присутствии $AlCl_3$	184—185	—	*825*
$C_{24}H_{16}O_2$ 8-Дифенилметилнафталин-1-карбоновая кислота	$(C_6H_5)_2CH$ COOH	Нагревание 9,9-дифенилаценафтенона-10 с водноспиртовым KOH	174	—	*300, 376*
$C_{24}H_{18}O_2$ 9,10-Дифенилаценафтиленгликоль	OH OH; C_6H_5—C—C—C_6H_5	Действие C_6H_5MgBr на аценафтенхинон	171 (*цис*-изомер) 157,7—159 (*транс*-изомер)	—	*201, 271, 300, 301, 1193*

Продолжение

Эмпирнческая формула, название	Строенне	Метод получення	Температура плавления °С	Выход %	Литература
$C_{24}H_{18}S_2$ Диацеиафтил-2,2′-дисульфид		Окисление ацеиафтентиола-2	141—142	—	*89*
$C_{24}H_{22}O_3$ 4-Мезитоилацеиафтеи-9-уксусиая кислота	CH_2—COOH, H_2C—CH, CO, H_3C, CH_3, CH_3	Действне малонового эфира иа 9-бром-4-мезитоил-аценафтеи	205—206,5	50	*858, 859*
$C_{24}H_{26}O_2$ Перекись дитетрафтила	O—O	Барботнрование кнслорода в тетрафтен прн 60—80 °С	187 (из толуола)	20	*885, 886*

$C_{24}H_{32}O$ 4-Лауриноилаценафтен		Конденсация лауриноилхлорида с аценафтеном в присутствии $AlCl_3$	43 (т. кип. 218—220/0,06 *мм*)	—	*496*
$C_{24}H_{32}O_4$ 6*b*,6*c*,12*b*,12*c*-Тетраоксипергидроциклобут [1,2-*a*:3,4-*a*′] бис-аценафтилен		Гидрирование аценафтенхинона в щелочной среде над Pt	207—208	—	*259, 387*
$C_{24}H_8O_2Cl_4$ 4,5,4′,5′-Тетрахлордиаценафтилидендион		Окисление 4,5-дихлораценафтена	При 360 не плавится	—	*412, 707*
$C_{24}H_9O_5N$ Перилен-3,4,9,10-тетракарбоновая кислота, ангидрид-моноимид		Нагревание диимида с конц. H_2SO_4	—	—	*279*
$C_{24}H_{10}O_2Cl_2$ 5,5′-Дихлордиаценафтилидендион		Окисление 4-хлораценафтена	324—225	—	*61*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{24}H_{10}O_2Br_2$ 5,5'-Дибромдиаценафтилидендион		Окисление 4-бромаценафтена	320—321 (из бензола)	—	*79, 416*
$C_{24}H_{10}O_4N_2$ Перилен-3,4,9,10-тетракарбоновая кислота, диимид		Щелочное плавление нафталимида при 260—315 °C	—	80	*279, 435*
$C_{24}H_{10}Br_2S$ α,α'-Дибромдинафтилентиофен		Бромирование динафтилентиофена в CS_2	362—363	—	*203*
$C_{24}H_{11}BrS$ α-Бромдинафтилентиофен		Бромирование динафтилентиофена	202	—	*203*
$C_{24}H_{12}O_4N_2$ N,N'-Бис-нафталимид		Нагревание N-аминонафталимида с CH_3COOH при 230—240 °C	480—481	100	*214*

$C_{24}H_{12}O_3Cl_2$ 3′,6′-Диоксиспиро-[3,6-дихлорнафталид-9,9′-ксантен]		Из дихлорнафталевого ангидрида и резорцина в присутствии $ZnCl_2$	326—328	—	*200*
$C_{24}H_{14}OCl_2$ 9,9-Ди-(*п*-хлорфенил)-аценафтенон-10		Из 9,9-дихлораценафтенона и хлорбензола в присутствии $AlCl_3$	151	—	*376*
$C_{24}H_{16}O_2N_2$ Нафталилбензидин		Конденсация нафталевого ангидрида с бензидином	318	—	*580*

25*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{24}H_{18}ON_2$ 9,9-Ди-(*п*-аминофенил)-аценафтенон-10		Нагревание аценафтенхинона с HCl и анилином при 140—150 °C	200—202	—	*390, 632*
$C_{24}H_{18}ON_2$ 4-Азоксиаценафтен		Восстановление 4-нитроаценафтена цинковой пылью	180	—	*86*
$C_{24}H_{10}O_4N_2S$ α,α'-Динитродинафтилентиофен		Действие дымящей HNO_3 на динафтилентиофен	Не плавится; возгоняется с частичным разложением	—	*12, 203*

$C_{25}H_{18}$ Спиро [флуорен-9,2'-(3'H)-фенален]		Нагревание диазофлуорена с аценафтиленом	275	80	*898*
$C_{25}H_{18}$ 9,9-Дифенил-10-метиленаценафтен		Дегидратация продукта взаимодействия 9,9-дифенилаценафтенона с CH3MgI	174—175	—	*1211*
$C_{25}H_{20}$ Ди-(4-аценафтил)-метан		Действие метилаля на аценафтен в присутствии P_2O_5	140—141 (т. пл. пикрата 151)	—	*115*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{25}H_{10}O_7$ Карбонил-4,4′-бис-(нафталевый ангидрид)		Окисление диаценафтилметана	348 (т. пл. диимида ~375)	—	*115*
$C_{25}H_{17}N$ Диндено [1,7-*bc* : 7,1-*hi*] акридин		Из 4-аминоаценафтена и метиленйодида при 135—170 °C	298	—	*989*

$C_{25}H_{18}O$ 4,4'-Диаценафтилкетон		Окисление диаценафтилметана	234—235	—	*115*
$C_{25}H_{18}O_3$ 2-Окси-7-метокси-9,9-дифенилаценафтенон-10		Омыление 2,7-диметокси-9,9-дифенилаценафтенона	237—238	—	*301*
$C_{25}H_{24}O$ 7-Метокси-9,10-дифенил-1,2,3,4-тетрагидроаценафтен		Гидрирование 7-метокси-9,10-дифенилаценафтилена	165	—	*301*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{25}H_{19}ON$ 4-(4'-Аценафтоиламино)-аценафтен	NH—CO	Из 4-аценафтойной кислоты и 4-аминоаценафтена	250	57	*1100*
$C_{25}H_{20}ON_2$ Ди-(4-аценафтил)-карбамид	NH—OC—NH	Из 4-аминоаценафтена и мочевины	318	—	*471*

$C_{26}H_{18}$ 9,10-Дибензилиденаценафтен		Дегидратация 9,10-дибензилаценафтенгликоля	142 (из спирта)	—	*78*
$C_{26}H_{14}O_5$ 2,5-Дибензоилнафталевый ангидрид		Окисление 2,5-дибензоилаценафтена хромпиком в CH_3COOH	250—252	58	*1055*
$C_{26}H_{14}O_5$ 4,5-Дибензоилнафталевый ангидрид		Окисление дифенилпиценаценаднола CrO_3 в CH_3COOH	279—283	75	*1055*
$C_{26}H_{16}O_3$ 9-Бензоил-10-бензоилоксиаценафтилен		Нагревание аценафтенона, бензойного ангидрида и бензоата натрия	202—203 и 145 (две формы)	—	*49*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{26}H_{18}O_2$ 10-Оксо-2′,7′-диметилспиро [аценафтен-9,9′-ксантен]		Нагревание аценафтенхинона с *п*-крезолом в присутствии H_2SO_4	333	—	*232*, *238*
$C_{26}H_{18}O_2$ 2,5-Дибензоилаценафтен		Из аценафтена и бензоилхлорида в присутствии $AlCl_3$	148,5—149,5	33	*1055*
$C_{26}H_{18}O_2$ 4,5-Дибензоилаценафтен		Окисление дифенилпираценднола тетраацетатом свинца	207—208	100	*1055*
$C_{28}H_{20}O_2$ 2,7-Диметокси-9,10-дифенилаценафтилен		Нагревание 2,7-диметокси-9,10-дифенил-10-диметиламино-аценафтена в CH_3COOH	Т. пл. пикрата 166	—	*300*

$C_{26}H_{20}O_2$ 1,2-Дифенилпирацендиол-1,2		Из дикетопирацена и C_6H_5MgBr	179—181	38	*1055*
$C_{26}H_{20}O_2$ 1,2-Диокси-1,2-дифенилциклобут [*a*] аценафтен		Из аценафтена и бензила на солнечном свету в течение 20 дней	234	—	*231*
$C_{26}H_{20}O_2$ 9-Аценафтилфенилбензоилкарбинол		Из аценафтена и бензила УФ-облучением	237—239	—	*1082*
$C_{26}H_{20}O_3$ 2,8-Диметил-9*b*,15*b*-диоксиаценафто [1,2-*d*] дибенз-[*bf*] оксепин		Сплавление аценафтенхинона с *n*-крезолом в присутствии H_2SO_4	225 (разл.)	—	*238*

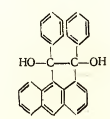
Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{26}H_{20}O_3$ 2,7-Диметокси-9,9-дифенилаценафтенон-10		Нагревание с HCl диметоксидифенилаценафтиленгликоля в CH_3COOH	224	—	*301*
$C_{26}H_{22}O$ Фенилбензил-4-аценафтилкарбинол		Из 4-бензоилаценафтена и $C_6H_5CH_2MgCl$	147	95	*1079*
$C_{26}H_{22}O_2$ 2,7-Диметокси-9,10-дифенилаценафтен		Гидрирование диметоксидифенилаценафтилена	165	—	*301*

$C_{26}H_{22}O_2$ 9,10-Ди-*о*-толилаценафтиленгликоль	H_3C, CH_3, HO—C—C—OH	Из аценафтенхинона и *о*-толилмагнийбромида	164 (из спирта)	—	*418, 773*
$C_{23}H_{22}O_3$ 10,10-Ди-*о*-крезилаценафтенол-9	HO—HC—C(C_6H_3(OH)(CH_3))$_2$	Восстановление продукта конденсации аценафтенхинона с *о*-крезолом	117	—	*240*
$C_{26}H_{22}O_4$ 2,7-Диметокси-9,10-дифенилаценафтиленгликоль	HO—C—C—OH, CH_3O, OCH_3	Восстановление диметоксидибензоилнафталина	188—189	—	*301*
$C_{26}H_{36}O$ 4-Миристиноилаценафтен	$COC_{13}H_{27}$	Конденсация миристиноилхлорида с аценафтеном	44 (т. кип. 230—235)	—	*496*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{26}H_{17}O_2N_3$ 3-Бензолазо-4-фталимидоаценафтен	N=N—; N—CO; OC—	Нагревание 3-бензолазо-4-аминоаценафтена с фталевым ангидридом	250	—	*890*
$C_{26}H_{20}OS_2$ 9,9-Ди-(бензилтио)-аценафтенон	OC—C$(SCH_2C_6H_5)_2$	Из аценафтенхинона и бензилмеркаптана в CH_3COOH в присутствии HCl	104—105	—	*368, 709*
$C_{26}H_{24}O_4N_2S_2$ 3,4-Ди-(бензилсульфамидо)-аценафтен	$NHSO_2CH_2C_6H_5$; $NHSO_2CH_2C_6H_5$	Из 3,4-диаминоаценафтена и бензилсульфохлорида в пиридине	210—210,5	56	*1112*
$C_{27}H_{16}O$ 1,3-Дифенил-2-оксоциклопент [*a*] аценафтилен	—C=C(C_6H_5); CO; —C=C(C_6H_5)	Из аценафтенхинона и дибензилкетона	—	—	*786*

$C_{28}H_{18}O$ 9,9-Дифеиилацеаитреиои-10		Из 9,9-диокси-10,10-дифеиилацеаитреиа	215—217	—	*159*
$C_{28}H_{20}O_2$ 1,2-Дифенил-1,2-диоксиацеантрен		Действие феиилмагиийбромида на ацеаитрахнион	160—162	—	*159*
$C_{28}H_{22}O_2$ 10-Оксо-2′,3′,6′,7′-тетраметилспиро [аценафтен-9,9′-ксантен]		Коиденсация аценафтенхинона с *о*-ксиленолом	301	—	*218*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{28}H_{24}O_5$ 2,7-Диметокси-9,9-ди-*п*-анизилаценафтенон-10		Действие HCl на диметоксидианизилаценафтенгликоль	177	—	*301*
$C_{28}H_{26}O$ 5-*трет*-Бутил-5,6-дигидро-10,10-дифенилаценафтенон-9		Из 10,10-дифенилаценафтенона и $(CH_3)_3CMgCl$	191	29	*1211*
$C_{28}H_{26}O_2$ 4-*трет*-Бутил-9,10-дифенил-9,10-аценафтендиол		Из 4-*трет*-аценафтенхинона и C_6H_5MgBr	197,5—199,5	42,2	*963*

$C_{28}H_{26}O_6$ 2,7-Диметокси-9,10-ди-*п*-анизилаценафтиленгликоль	HO OH; CH_3O—; —OCH_3; CH_3O; OCH_3	Восстановление диметоксиди-*п*-анизоилнафталина	157	—	*301*
$C_{28}H_{40}O$ 4-Пальмитоилаценафтен	$COC_{15}H_{31}$	Конденсация пальмитоилхлорида с аценафтеном в присутствии $AlCl_3$	49—50 (т. кип. 242—250/0,03 *мм*)	—	*496*
$C_{28}H_{16}O_4N_2$ 4,5-Дифталимидоаценафтен	OC, CO, N, N, OC, CO	Из 4,5-диаминоаценафтена и фталевого ангидрида (наряду с фталоаценериноном)	>300	—	*782*
$C_{28}H_{26}ON_2$ 9,9-Бис-(*п*-диметиламинофенил)-аценафтенон-10	$N(CH_3)_2$; $(CH_3)_2N$—; C—CO	Из аценафтенхинона и диметиланилина в присутствии конц. HCl	204—205	—	*239*, *376*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{29}H_{30}ON_2$ Бис-(*n*-диметиламинофенил)-9-аценафтилкарбинол	N(CH₃)₂ HO—C— —N(CH₃)₂ H₂C—CH	Конденсация аценафтена с кетоном Михлера действием Na в бензоле при 80—90 °C	235	—	*56, 469*
$C_{30}H_{16}$ Халкацен (Динафтиленнафталин)		Перегонка аценафтена через кварцевую трубку с железной или медной проволокой	360	—	*184*
$C_{30}H_{16}$ Родацен (хиноидная форма халкацена)	—	Так же	338—340	—	*184*
$C_{30}H_{14}O_4$ 10, 10′, 12′-Триоксоспиро [аценафтен-9,11′-диинданo-(1,2-*b*; 2′,1-*e*)-пиран]	O C C OC—C C—CO OC—C	Действие каталитического количества H_2SO_4 на 9,9-диидандионил-аценафтенон-10	360	89,5	*883, 1083, 1220*

$C_{30}H_{16}O_5$ 9,9-Бис-(индандионил)-аценафтенон-10		Из аценафтенхинона и индандиона в CH_3COOH в присутствии HCl	220—223	85,3	*901*
$C_{30}H_{22}O_2$ 8-Оксиметил-7,10-дифенил-7,10-эндокарбонилфлуорантен		Из ацециклона и аллилового спирта при 200—220 °C	149—150	15	*728*
$C_{30}H_{24}O_5$ 9,9-Бис-(2′-метил-4′-ацетоксифенил)-аценафтенон		Нагревание соответствующего диоксипроизводного (из аценафтенхинона и *м*-крезола) с уксусным ангидридом	229—230	—	*238*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{30}H_{24}O_5$ 9,9-Бис-(3'-метил-4'-ацетоксифенил)-аценафтенон-10	OCOCH$_3$, CH$_3$, OC, C, OCOCH$_3$, CH$_3$	Как выше, из *о*-крезола	216—217	—	*238*
$C_{30}H_{44}O$ 4-Стеароилаценафтен	COC$_{17}$H$_{35}$	Конденсация стеароилхлорида с аценафтеном в присутствии $AlCl_3$	53 (т. кип. 278—280/0,08 *мм*)	—	*496*
$C_{31}H_{24}O$ 1,3-Ди-(*п*-метилбензил)-2'-оксоциклопент [*a*] аценафтилен	H$_2$C, CO, CH$_2$, H$_3$C, CH$_3$, C, C, C—C	Конденсация аценафтенхинона с *симм*-ди-*п*-толилацетоном	225	—	*913*

$C_{31}H_{15}O_3N$ 11-(10-Оксо-9-аценафтилиден)-10,12-диоксо-5,10,11,12Н-дииндено [1,2-*b*; 2′, 1′-*e*] пиридин		Из аценафтенхинона, индандиона и NH_3	264	79,5—88,3	*1083*, *1132*, *1202*
$C_{32}H_{16}$ Ди-*пери*-бензоперилен, или Диинденo [1,2,3-*cd* : 3,2,1-*lm*] перилен		Нагревание флуорантена с $NaNH_2$ при 200 °C	До 360 не плавится	50	*480*
$C_{32}H_{20}$ 7,12-Дифенилбензфлуорантен		Нагревание аценафтилена с дифенилизобензфураном	267	100	*314*
$C_{32}H_{34}$ 3,3′-Ди-*трет*-бутилдиаценафтил-4,4′		Нагревание 3-*трет*-бутилаценафтена с $FeCl_3$ в CS_2	230—232	—	*961*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{32}H_{18}O_2$ 10-Оксоаценафтен-спиро(9,7′)-дибензо [*g*,*h*] ксантен		Конденсация аценафтенхинона с α-нафтолом	337	—	*232, 238, 239*
$C_{32}H_{18}O_2$ 10-Оксоаценафтен-спиро-(9,14′)-дибензо [*a*,*j*] ксантен		Конденсация аценафтенхинона с β-нафтолом	337	—	*238*
$C_{32}H_{20}O$ 9,9-Ди-α-нафтил-аценафтенон-10		Действие HCl на 9,10-динафтилаценафтенгликоль	289	—	*224*

$C_{32}H_{20}O_3$ 3*b*,16*c*-Диоксиаценафто[1,2-*d*]динафт[2,1-*b*:1′,2′-*f*]оксепин		Конденсация β-нафтола с аценафтенхиноном в спирте в присутствии HCl	180—182 (разл.)	—	*238*
$C_{32}H_{20}O_6$ 4,5,4′,5′-Тетраацетилдиаценафтилидендион		Окисление 4,5-диацетилаценафтена хромпиком в CH_3COOH при 85 °C	>430	—	*331*
$C_{32}H_{22}O_2$ 9,10-Диокси-9,10-ди-α-нафтилаценафтен		Действие нафтилмагнийбромида на аценафтенхинон	142	—	*224*
$C_{32}H_{34}ON_2$ 10,10-Бис-(4-N-диэтиламинофенил)-аценафтенон-9		Конденсация аценафтенхинона с диэтиланилином	189	—	*239*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{34}H_{22}$ 7,8,10-Трифенилфлуорантен		Из ацециклона и α-фенилвинилэтилового эфира по Дильсу и Альдеру	195—196	—	*88, 478*
$C_{36}H_{18}$ Декациклен		Нагревание аценафтилена в запаянной трубке при 280—300 °C	387	—	*11, 12, 31, 203, 306, 308, 309, 1091, 1165, 1313, 1321*

$C_{36}H_{24}$ 7,4-Дифенилнафто [1,2-*k*] флуорантен		Нагревание аценафтилена и 1,2-дигидронафталина при 240—300 °C	254—256	62	*729*
$C_{36}H_{48}$ Трис-декагидродекациклен		Гидрирование декациклена $C_{36}H_{18}$ над Ni под давлением 200 *ат* при 230 °C	215	—	*366*
$C_{36}H_9Cl_9$ Нонахлордекациклен	—	Действие хлора на декациклен в CS_2	При 215—218 разлагается, не плавясь	—	*12*, *203*
$C_{36}H_{15}Br_3$ Трибромдекациклен	—	Бромирование декациклена в CS_2	380—400	—	*12*, *203*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{38}H_{24}O$ 9,9-Бис-(2′-дифенил)-ацеиафтенои-10	OC—C; C_6H_5; C_6H_5	Из 9,10-бис-(2′-бифенил)-аценафтендиола в присутствии иескольких капель HCl	265—267	—	*789*
$C_{36}H_{24}O_5$ 9,9-Бис-(4′-ацетоксинафтил)-аценафтенон-10	$OCOCH_3$; OC—C; $-OCOCH_3$	Нагревание с уксусным ангидридом соответствующего диоксипроизводного из аценафтенхинона и α-нафтола	192 (разл.)	—	*238*
$C_{36}H_{26}O_2$ 9,10-Бис-(2′-дифенил)-ацеиафтендиол	C_6H_5; C_6H_5; HO—C═C—OH	Из ацеиафтеихинона и 2-иоддифенилмагиийбромида	168	—	*789*

$C_{36}H_{15}O_6N_3$ Тринитродекациклен	$C_{36}H_{15}(NO_2)_3$	Нитрование декациклена разб. HNO_3 в запаянной трубке при 200—212 °C	—	—	*12, 203*
$C_{36}H_{20}O_4N_2$ Динафталилбензидин		Нагревание нафталевого ангидрида с бензидином до 250 °C в течение 3—4 *ч*	>300	—	*580*
$C_{38}H_{22}$ 7,14-Дифенилаценафто [1,2-*k*] флуорантен		Сплавление ацециклона с аценафтиленом при 250—300 °C	403	—	*478*
$C_{38}H_{24}S$ 2,12-Дибензилдиаценафто [1,2-*b* : 1′,2′-*d*] тиофен	$CH_2C_6H_5$ S $CH_2C_6H_5$	Нагревание 3-бензилаценафтена с серой до 210—215 °C	207—210	—	*561*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{38}H_{20}O_2S$ 3,11-Дибензоилдиаценафто[1,2-*b*:1′,2′-*d*]тиофен		Сплавление бензоилаценафтена с серой	213—225	—	*442*
$C_{40}H_{26}$ 7,8,9,10-Тетрафенилфлуорантен		Конденсация аценафтилена с тетрациклоном при 250 °C	314	—	*478*

$C_{48}H_{28}$ Флуороциклен		1. Нагревание аценафтилена или его фотополимеров выше 280 °C 2. Окисление аценафтена перекисью свинца	395—396	30	*31, 185, 250, 299, 307, 1313*
$C_{48}H_{22}Br_2$ Дибромдегидрофлуороциклен		Бромирование флуороциклена	390—394	—	*299*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{48}H_{26}Br_4$ Тетрабромдигидро-флуороциклен	Br; CH–CH; CH; HC; C; C; Br; C=C; Br; Br	Бромирование флуороциклена	360—365	—	*299*

$C_{48}H_{24}O_8N_4$ Тетранитрофлуороциклен		Нитрование флуороциклена	Выше 330 медленно разлагается	—	*299*
$C_{48}H_{26}O_4N_2$ Динитрофлуороциклен		Нитрование флуороциклена	Выше 360 разлагается	—	*299*

Продолжение

Эмпирическая формула, название	Строение	Метод получения	Температура плавления °C	Выход %	Литература
$C_{48}H_{18}O_8N_4Br_2$ Тетранитродибромдегидрофлуороциклен	[structure: NO_2, O_2N, NO_2, Br, Br, NO_2]	Нитрование дибромдигидрофлуороциклена	До 400 не плавится	—	*299*
$C_{54}H_{32}$ Лейкацен	[structure: CH, CH, CH, CH]	Перегонка аценафтена через кварцевую трубку с железной или медной проволокой	250	—	*184*

$C_{57}H_{36}$ Трибензилдекациклен	$C_6H_5H_2C$, $CH_2C_6H_5$, $CH_2C_6H_5$	Нагревание 3-бензилаценафтена с серой до 210—245	270	—	*561*
$C_{57}H_{30}C_3$ Грис-бензоилдекациклен (Трибензоилтринафтиленбензол)	C_6H_5OC, COC_6H_5, COC_6H_5	Сплавление α-бензоилаценафтена с серой	335—336	—	*442*

ЛИТЕРАТУРА

1. Behr A., van Dorp W. A., Ber., **6**, 60 (1873).
2. Behr A., van Dorp W. A., Ber., **6**, 753 (1873).
3. Graebe C., Ber., **5**, 15 (1872).
4. Berthelot M., Bardi Ch., Ber., **5**, 534 (1872).
5. Quincke F., Ber., **21**, 1454 (1888).
6. Bamberger E., Lodter W., Ber., **20**, 3073 (1887).
7. Герм. пат. 435511; Frdl., **15**, 294 (1928).
8. Lieberman C., Spiegel L., Ber., **22**, 779 (1889).
9. Graebe C., Gfeller E., Ber., **25**, 652 (1892).
10. Anselm F., Ber., **22**, 859 (1889).
11. Dziewonski K., Ber., **36**, 962 (1903).
12. Rehländer P., Ber., **36**, 1583 (1903).
13. Герм. пат. 445443; Frdl., **15**, 620 (1928).
14. Ипатьев В. Н., Ber., **42**, 2092 (1909).
15. Berthelot M., Ann., **142**, 251 (1867).
16. Berthelot M., Bardi Ch., Ann., **166**, 135 (1873).
17. Герм. пат. 471268; Frdl., **16**, 516 (1931).
18. Behr A., van Dorp A., Ann., **172**, 263 (1874).
19. Graebe C., Bossel Fr., Ann., **290**, 206 (1896).
20. Graebe C., Leonardt M., Ann., **290**, 217 (1896).
21. Gatterman L., Ann., **244**, 29 (1889).
22. Graebe C., Gfeller E., Ann., **276**, 1 (1893).
23. Graebe C., Ann., **327**, 77 (1903).
24. Dziewonski K., Rapalski G., Ber., **45**, 2491 (1912).
25. Dziewonski K., Paschalski C., Ber., **46**, 1986 (1913).
26. Герм. пат. 562391; Frdl., **19**, 779 (1934).
27. Freund M., Fleischer K., Ann., **399**, 182 (1913).
28. Charrier G., Ghigi E., Atti Acad. Roma, (6), **16**, 262 (1932).
29. Brown B. R., Hammick D. L., J. Chem. Soc., **1395** (1948).
30. Герм. пат. 243536; Frdl., **10**, 534 (1913).
31. Dziewonski K., Leyko L., Ber., **47**, 1679 (1914).
32. Francesconi Z., Recchi V., Gazz. chim. ital., **32**, 1, 45 (1902).
33. Англ. пат. 781257; Gen. Anilin a. Film corp., C., **1959**, 2969.
34. Герм. пат. 212858; Frdl., **9**, 615 (1911).
35. Герм. пат. 248083; Frdl., **10**, 536 (1913).
36. Герм. пат. 205377; Frdl., **9**, 607 (1911).
37. Герм. пат. 210813; Frdl., **9**, 608 (1911).
38. Герм. пат. 210828; Frdl., **9**, 530 (1911).
39. Герм. пат. 232714; Frdl., **10**, 538 (1913).
40. Герм. пат. 206647; Frdl., **9**, 609 (1911).

41. Campbell B., J. Chem. Soc., 107, II, 918 (1915).
42. Wittig G., Leo M., Wiemer W., Ber., 64, 2405 (1931).
43. Wittig G., Wiemer W., Ann., 483, 144 (1930).
44. Blumenthal M., Ber., 7, 1092 (1874).
45. Герм. пат. 226244; Frdl., 10, 542 (1913).
46. Guha S. K., J. Chem. Soc., 1931, 582.
47. Paillard H., Favarger P., Helv. chim. acta, 26, 614 (1933).
48. Sachs F., Mosebach G., Ber., 43, 2473 (1910).
49. Ghigi E., Ber., 73, 677 (1940).
50. Sakurai B., Bull. Chem. Soc. Japan, 14, 173 (1939).
51. Geissman T. A., Morris L., J. Am. Chem. Soc., 63, 1111 (1941).
52. Meyer K., Zahn K., Ann., 396, 166 (1913).
53. Berend L., Herms J., J. prakt. Chem., 60, 1 (1899).
54. Карпухин П. П., Гвирцман Р. П., Коробчанская С. Е., Кулькес Р., Бюллетень Харьковского научно-исследовательского углехимического института, № 2, 56 (1935).
55. Англ. пат. 233831; Frdl., 16, 1098 (1931).
56. Англ. пат. 289571; С., 1928, I, 1614.
57. Charrier G., Moggi A., Gazz. chim. ital., 57, 741 (1927)
58. Пат. США 1649833; С., 1928, I, 846.
59. Герм. пат. 258017; Frdl., 11, 399 (1915).
60. Герм. пат. 441163; Frdl., 15, 350 (1928).
61. Dziewonski K., Zakrewska-Baranowska M., Bull. Acad. Polon., 65 (1927).
62. Герм. пат. 258099; Frdl., 11, 311 (1915).
63. Davies W., Leeper G., J. Chem. Soc., 1927, 1124.
64. Англ. пат. 284288; Frdl., 26, 1082 (1931).
65. Morgan G., Harrison H., J. Soc. Chem. Ind., 47, 16 (1928).
66. Prelog V., Schneider R., Helv. chim. acta, 32, 1632 (1949).
67. Dziewonski K., Kocwa A., Bull. Acad. Polon., 405 (1930).
68. Вейнберг З. А., ЖОХ, 17, 1662 (1947).
69. Остромысленский И., J. prakt. Chem., (2), 84, 495 (1911).
70. Герм. пат. 280649; Frdl., 12, 266 (1917).
71. Герм. пат. 276357; Frdl., 12, 492 (1917).
72. Фр. пат. 649292; С., 1929, II, 1220.
73. Remo de Fazi, Atti R. Acad. Lincei (Roma), (6), 9, 1004 (1929).
74. Англ. пат. 312175; Frdl., 17, 949 (1932).
75. Англ. пат. 299721; Frdl., 16, 850 (1931).
76. Сиволобов А., ЖХП, 2, 206 (1929).
77. Англ. пат. 315200; Frdl., 19, 1398 (1934).
78. Maxim N., Bull. Soc. chim. France, (4), 45, 1137 (1929).
79. Dziewonski K., Schoen J., Glazner A., Bull. Acad. Polon., 636 (1929).
80. Англ. пат. 318617—318618; С., 1930, I, 3357.
81. Дашевский М. М., ЖОХ, 25, 2485 (1955).
82. Герм. пат. 496063; Frdl., 16, 519 (1931).
83. Hikson A., Gauwenberg W. J., J. Am. Chem. Soc., 52, 2118 (1930).
84. Фр. пат. 689230; С., 1930, II, 3863.
85. Szperl L., Morawski H., Roczn. Chem., 10, 657 (1930).
86. Morgan G., Harrison H., J. Soc. Chem. Ind., 49, 413 (1930).
87. Герм. пат. 512717, Frdl., 17, 1303 (1932).
88. Абрамов В. С., Пахомова А. П., ЖОХ, 24, 1198 (1954).
89. Dziewonski K., Grünberg B., Sohoen J., Bull. Acad. Polon., 518 (1930).
90. Герм. пат. 276956; Frdl., 12, 493 (1917).
91. Corbellini A., Passagio A., Giorn. Chin. Ind. Appl., 13, 109 (1931).

92. Англ. пат. 342379; Frdl., 18, 619 (1933).
93. Англ. пат. 342373; Frdl., 18, 621 (1933).
94. Герм. пат. 526482; Frdl., 18, 575 (1933).
95. Герм. пат. 517264; Frdl., 17, 669 (1932).
96. Фр. пат. 703794; Frdl., 19, 2174 (1934).
97. Англ. пат. 352597; Frdl., 19, 2178 (1934).
98. Пат. США 1819680; С., 1932, 1, 608.
99. Dziewonski K., Krakowska J., Schoen J., Bul. Acad. Polon., 400 (1931).
100. Kagehira J., Chem. News, 143, 265 (1931).
101. Fichter F., Plüss E., Helv. chim. acta, 15, 247 (1932).
102. Ogata Y., Okana M., Matsuda K., Shono T., J. Org. Chem., 19, 1529 (1954).
103. Пат. США 1844390; С., 1932, 11, 618.
104. Dziewonski K., Kajl W., Olsewski Zb., Roczn. Chem., 11, 870 (1931).
105. Dziewonski K., Geschwin — Downau O., Schimmer L., Bull. Acad. Polon., 507 (1928).
106. Герм. пат. 479916; Frdl., 16, 516 (1931).
107. Пат. США 1852782; С., 1932, 11, 1513.
108. Фр. пат. 726246; С., 1932, 11, 2405.
109. Англ. пат. 368505; С., 1932, 3633.
110. Англ. пат. 364052; Frdl., 20, 1561 (1935).
111. Maxim N., Bull. Soc. chim. France, (4), 51, 1147 (1932).
112. Goldstein H., Francey P., Helv. chim. acta, 15, 1362 (1932).
113. Fieser L., Peters M., J. Am. Chem. Soc., 54, 4347 (1932)
114. Dutta F., J. Indian Chem. Soc., 9, 639 (1932).
115. Dziewonski K., Kahl W., Koczorowska W., Wulfson A., Roczn. Chem., 13, 154 (1933).
116. Герм. пат. 566154; Frdl., 19, 2183 (1934).
117. Герм. пат. 573796; Frdl., 19, 2187 (1934).
118. Фр. пат. 729191; С., 1933, 11, 783.
119. Bogert M., Conklin R., С., 1933, 11, 1344.
120. Paillard H., Ducker R., Helv. chim. acta, 16, 773 (1933).
121. Dziewonski K., Piasecki S., Bull. Acad. Polon., 108 (1933).
122. Corbellini A., Barbaro L., J. Chim. Ind. Appl., 15, 335 (1933).
123. Dutta P., Ber., 66, 1220 (1933).
124. Пат. США 1844392; С., 1933, 11, 3050.
125. Герм. пат. 286098; Frdl., 12, 494 (1917).
126. Пат. США 1930054; С. 1934, 1, 289.
127. Герм. пат. 366097; Frdl., 14, 908 (1926).
128. Zebre C., Eckert F., Brennstoffch., 15, 28 (1934).
129. Пат. США 1943892; С., 1934, 1, 2196.
130. Rule H., Pursell W., Brown R., J. Chem. Soc., 1934, 168.
131. Герм. пат. 280880; Frdl., 12, 495 (1917).
132. Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Нефтян. хозяйство, 35, 102 (1933).
133. Mukherjee A., С., 1934, 11, 3328.
134. Пат. США 1935054; С., 1934, 1, 3492.
135. Egloff G., Levinson B., Bolleman H., С., 1934, II, 1063.
136. Пат. США 1909357; С., 1934, 11, 333.
137. Goldstein H., Glauser W., Helv. chim. acta, 17, 788 (1934).
138. Фр. пат. 766620; С., 1935, 1, 1125.
139. Dziewonski K., Kahl W., Bull. Acad. Polon., 394 (1934).
140. Пат. США 1997305; С., 1935, II, 1258.
141. Англ. пат. 423885; Frdl., 21, 1176 (1937).
142. Герм. пат. 445390; Frdl., 15, 300 (1928).
143. Шеттле И. Г., Анилокр. пром., 5, 268 (1935).

144. Пудовик А. Н., Муратова А. А., Ученые записки Казанского университета, кн. 7, 8, 113 (1953).
145. Герм. пат. 512565; Frdl., 20, 414 (1935).
146. Monti L., Martello V., Franco V., Gazz. chim. ital., 66, 31 (1936).
147. Карпухин П. П., Слоимский Л. И., Укр. хим. ж., 10, 392 (1935).
148. Ehrlich H. W. W., C., 1958, 12646.
149. Красовицкий В. М., Огданец Н. Д., авт. свид. 95528.
150. Ковина И. М., Цукерваник И. П., РЖхим, 1964, 18Ж141.
151. Англ. пат. 435254; Frdl., 23, 314 (1940).
152. Sircar A. Ch., Sen S. Ch., J. Indian Chem. Soc., 13, 482 (1936).
153. Герм. пат. 428088; Frdl., 15, 394 (1928).
154. Герм. пат. 196399; Frdl., 9, 613 (1911).
155. Buu-Hoi Ng. Ph., Cagniant P., C. r., 214, 315 (1942).
156. Ferko P., Ber., 20, 660 (1887).
157. Quincke F., Ber., 20, 609 (1887).
158. Graebe C., Ber., 20, 657 (1887).
159. Liebermann C., Zsuffa M., Ber., 44, 852 (1911).
160. Staudinger H., Ber., 41, 3558 (1908).
161. Reissert A., Ber., 44, 1749 (1911).
162. Meyer R., Tanzen A., Ber., 46, 3183 (1913).
163. Braun J., Kirschbaum G., Ber., 55, 1680 (1922).
164. Schönberg A., Ber., 54, 2838 (1921).
165. Lesser R., Gad G., Ber., 60, 242 (1927).
166. Григорьев С. М., Хаджинов В. Н., ПОХ, 548 (1937).
167. Герм. пат. 441225; Frdl., 15, 1810 (1928).
168. Mayer F., Kaufmann W., Ber., 53, 289 (1920).
169. Fleischer K., Wolff, Ber., 53, 925 (1920).
170. Crompton H., Cyriax E., Proc. Chem. Soc., 24, 241 (1908).
171. Хотинский Е. С., Красовицкий Б. М., Шаинна Р. М., Труды научно-исследовательского института химии и химического факультета Харьковского университета, II, 101 (1954).
172. Фр. пат. 665262; англ. пат. 326500; С., 1930, II, 622.
173. Пат. США 1878963; С., 1932, II, 3964.
174. Мацкевич Р. М., авт. свид., 94224.
175. Morgan G., Stanley H., J. Soc. Chem. Ind., 44, 493 (1925).
176. Dziewonski K., Stolyhwo T., Ber., 57, 1531 (1924).
177. Dziwonski K., Stolyhwo T., Ber., 57, 1540 (1924).
178. Gattermann L., Rossolymo A., Ber., 23, 1190 (1890) (англ. пат. 279506).
179. Фр. пат. 642907; Frdl., 18, 593 (1933).
180. Герм. пат. 470277; Frdl., II, 518 (1931).
181. Mason Fr., J. Chem. Soc., 125, 2116 (1924)
182. Mason Fr., J. Chem. Soc., 125, 2119 (1924).
183. Meyer R., Tager K., Ber., 53, 1261 (1920).
184. Dziewonski K., Ber., 53, 2173 (1920).
185. Dziewonski K., Suknarovski S., Ber., 51, 457 (1918).
186. Dolinski J., Dziewonski K., Ber., 48, 1917 (1915).
187. Anselm F., Zuckmeyer F., Ber., 32, 3283 (1899).
188. Terrisse A., Ann., 227, 133 (1885).
189. Morgan G., Sheasby A., J. Chem. Soc. Ind., 44, 408 (1925).
190. Morgan G., Stanley A. H., C., 1926, I, 927.
191. Dziewonski K., Galitzerowna H., Kocwa A., Bull. Acad. Polon., 209 (1926).
192. Sachs F., Mosebach G., Ber., 44, 2852 (1911).
193. Mayer F., Schönfelder H., Ber., 55, 2972 (1922).
194. Fleischer K., Schranz K., Ber., 55, 3253 (1922).

195. Fleischer K., Petze E., Ber., **55**, 3280 (1922).
196. Spiegler L., Tinker J., J. Am. Chem. Soc., **61**, 940 (1939).
197. Ghigi E., C., **1939**, II, 3984.
198. Ghigi E., Gazz. chim. ital., **68**, 184 (1938).
199. Герм. пат. 430632; Frdl., **15**, 788 (1928).
200. Dziewonski K., Majewiez T., Schimmer L., Bull. Acad. Polon., 43 (1936).
201. Bartlett P. D., Brown R. T., J. Am. Chem. Soc., **62**, 2927 (1940).
202. Freund M., Fleischer K., Gofferje M., Ann., **414**, 1 (1917).
203. Dziewonski K., Ber., **36**, 3768 (1903).
204. Berthelot M., Bardi Ch., C. r., **74**, 1463 (1872).
205. Jandrier E., C. r., **104**, 1898 (1887).
206. Китайгородский А. И., ЖФХ, **9**, 1085 (1947).
207. Buu-Hoi Ng. Ph., Cagniant P., C. r., **214**, 493 (1942).
208. Пат. США 2194450; C., **1942**, II, 219.
209. Иванов Н. Н., Макринова Н. А., ДАН СССР, **30**, 358 (1941).
210. Bauch R., Naturwiss., **30**, 420 (1942).
211. Ghigi E., Ber., **75**, 764 (1942).
212. Fieser L., Cason J., J. Am. Chem. Soc., **62**, 432 (1940).
213. Ghigi E., Ber., **75**, 1318 (1942).
214. Ostrogovich A., Bena-Median V., C., **1943**, II, 1274 [Bull. roum., **25**, 90 (1940)].
215. Герм. пат. 453087; Frdl., **15**, 1098 (1931).
216. Buu-Hoi Ng. Ph., Cagniant P., C., **1943**, I, 1774 [Rev. Sci., **80**, 130 (1942)].
217. Bena-Median V., C., **1944**, I, 1174 [Bull. roum., **25**, 466 (1943)].
218. Matei Y., Bogdan E., Ber., **71**, 2292 (1938).
219. Герм. пат. 580818; Frdl., **20**, 1439 (1935).
220. Rondall R., Begner M., Groocock C., Proc. Roy. Soc., **165**, 432 (1939).
221. Костов Д., ДАН СССР, **20**, 169 (1938).
222. Костов Д., Nature, London, **142**, 1117 (1938).
223. Герм. пат. 495732; Frdl., **16**, 1082 (1931).
224. Dodds E., Lawson W., Proc. Roy. Soc., **125**, 222 (1938).
225. Fox J., Martin A., Proc. Roy. Soc., **167**, 257 (1938).
226. Gilman H., Bebb R., J. Am. Chem. Soc., **61**, 109 (1939).
227. Bogdan H., C., **1939**, II, 393; [Bull. Acad. roum., **20**, 26 (1938)].
228. Guha S. K., J. Indian Chem. Soc., **16**, 127 (1939).
229. Fieser L., Hershberg E., J. Am. Chem. Soc., **61**, 1272 (1939).
230. Spiegler L., Tinker J. M., J. Am. Chem. Soc., **61**, 1002 (1939).
231. Oliveri-Mandala E., Giacolone A., Deleo E., Gazz. chim. ital., **69**, 104 (1939).
232. Bogdan H., C., **1939**, II, 3075 [Ann. Sci. Jassi, **25**, 645 (1939)].
233. Fieser L., Cason J., J. Am. Chem. Soc., **61**, 1740 (1939).
234. Monti L., Gazz. chim. ital., **68**, 608 (1938).
235. Späth E., Hillel R., Ber., **72**, 1577 (1939).
236. Späth E., Kuffner F. K., Kittel F., Ber., **72**, 1109 (1939).
237. Дашевский М. М., Каришин А. П., ПОХ, **14**, 109 (1937).
238. Matei J., Bogdan E., Ber., **67**, 1834 (1934).
239. Matei J., Ber. **65**, 1623 (1932).
240. Matei J., Bogdan E., Ber., **71**, 2296 (1938).
241 Guha S., J. Indian Chem. Soc., **15**, 20 (1938).
242. Guha S., J. Indian Chem. Soc., **13**, 94 (1936).
243. Guha S., J. Indian Chem. Soc., **10**, 679 (1933).
244. Guha S., J. Indian Chem. Soc., **9**, 423 (1932).
245. Sircar O., Guha S., J. Chem. Soc., **125**, 335 (1924).

246. Rule H. G., Thompson S. B., J. Chem. Soc., **1937**, 1761.
247. Rule H. G., Thompson S. B., J. Chem. Soc., **1937**, 1764.
248. Красовицкий Б. М., Хотинская Е. Е., Огданец К. Д., Труды научно-исследовательского института химии и химического факультета Харьковского университета, II, 141 (1954).
249. Ефремов Н. Н., Федермейер Д. Л., Прикман К. И., Изв. АН СССР, ОХН, 515 (1936).
250. Dziwonski K., Gizler L., Bull. Acad. Polon., 441 (1937).
251 Tivari L., Dutt S., Proc. Acad. Indian, **7**, 58 (1937).
252. Prasad M., L. de Sousa, Current Sci., **6**, 220 (1937).
253. Manzoni-Ansidei R., C., **1938**, I, 3187.
254. Григорьев С. М., Кокс и химия, **7**, 16 (1937).
255. Oliveri-Mandala E., Gazz. chim. ital., **68**, 324 (1938).
256. Англ. пат. 466908; C., **1938**, I, 672.
257. Англ. пат. 471418; C., **1938**, I, 3269.
258. Пат. США 2094596; C., **1938**, I, 3270.
259. Герм. пат. 461232; Frdl., **16**, 657 (1931).
260. Герм. пат. 516982; Frdl., **17**, 1512 (1932).
261 Shanker J., Prasad M., Curr. Sci., **6**, 554 (1938).
262. Koelsch C. F., Richter H. G., J. Am. Chem. Soc., **59**, 2165 (1937).
263. Twarowska B., C., **1938**, I, 1564.
264. Шуйкин Н. И., Левицкий И. И., Изв. АН СССР, 592 (1952).
265. Герм. пат. 654201; Frdl., **24**, 257 (1941).
266. Garwey B. S., Halley L. F., Allen C., J. Am. Chem. Soc., **59**, 1827 (1937).
267. Костов Д., Nature, London, **141**, 1144 (1938).
268. Fieser L., Campbell W., J. Am. Chem. Soc., **60**, 1142 (1938).
269. Костов Д., Current Sci., **7**, 8 (1938).
270. Titcica R., C., **1937**, I, 52.
271. Bachman W. E., In-Hwa-Chu E., J. Am. Chem. Soc., **58**, 1118 (1936).
272. Matsumo R., Han K., Bull. Chem. Soc. Japan, **11**, 321 (1936).
273. Красовицкий Б. М., Хотинская Е. Е., Труды научно-исследовательского института химии и химического факультета Харьковского университета, II, 151 (1954).
274. Фр. пат. 803409; Frdl., **23**, 1118 (1940).
275. Герм. пат. 634042; Frdl., **18**, 621 (1933).
276. Saint-Ruf G., Bun-Hoi Ng. Ph., Jacquignon P., J. Chem. Soc., **1958**, 1773.
277. Ewan T., Cohen J., J. Chem. Soc., **55**, 578 (1889).
278. Lock G., Gergely G., Ber., 77B, 461 (1944).
279. Порай-Кошиц А. Е., Павлушенко И. С., ЖОХ, **17**, 1739 (1947).
280. Клочко-Жовнер Ю. Ф., ЖПХ, вып. 3, 309 (1948).
281. Schönberg A., Monbasher R., Mostafa A., J. Chem. Soc., **1946**, 966.
282. Moureu H., Chovin P., Rivoal G., C. r., 951 (1946).
283. Leuck G., Perkins R. T., Whitmore W., J. Am. Chem. Soc., **51**, 1831 (1929).
284. Михайлов Б. М., Блохина А. Н., ЖОХ, **20**, 1816 (1950).
285. Stoll A., Rutscheman J., Helv. chim. acta, **34**, 382 (1951).
286. Англ. пат. 652328; Химия и химическая технология, № 5, 178 (1952).
287. Клочко-Жовнер Ю. Ф., ЖПХ, **22**, 848 (1949).
288. Cason J., Wordle J. D., J. Org. Chem., **15**, 608 (1950).
289. Ramart-Lucas P., Dufour C., C. r., **230**, 1076 (1950).
290. Новости технической литературы, вып. II, 1951, № 7240 (Plastics, **16**, 44 (1951).

291. Герм. пат. 499968; Frdl., 17, 948 (1932).
292. Герм. пат. 502570; Frdl., 17, 949 (1932).
293. Jones J., J. Apll. Chem., 1, 568 (1951).
294. Ullmann F., Cassirer E., Ber., 43, 440 (1910).
295. Дашевский М. М., Каришин А. П., ПОХ, 507 (1939).
296. Rule H. G., Brown F. R. H., J. Chem. Soc., 1934, 171.
297. Flowers N. G., Miller H. F., J. Am. Chem. Soc., 69, 1388 (1947).
298. Kaufman M., Williams A., Analyst., 76, 109 (1951).
299. Dziewonski K., Suszko J., Ber., 58, 723 (1925).
300. Beschke E., Ann., 369, 157 (1909).
301. Beschke E., Ann., 369, 184 (1909).
302. Kaufmann M., Williams A. F., J. Appl. Chem., 1, 489 (1951).
303. Jones J., J. Soc. Chem. Ind., 68, 225 (1949).
304. Bowen E. J., Marsh J. D. F., J. Chem. Soc., 1947, 109
305. Klement O., Helv. chim. acta, 32, 1777 (1949).
306. Braun J. V., Ber., 67, 214 (1934).
307. Малковский З., РЖхим, 1954, 40883 (Бюллетень Польской АН, 109, 1953).
308. Dziewonski K., Ber., 46, 2156 (1913).
309. Padoa M., Atti Acad. Roma (5), 20, 1, 345 (1911).
310. Crawford V. A., Coulson C. A., J. Chem. Soc., 1948, 1990.
311. Kato Sh., Yoshida H., Katagiri M., C., 1959, 1765.
312. Кан. пат. 466813; C., 1950, II, 2379.
313. Barnes R. A., J. Am. Chem. Soc., 70, 145 (1948).
314. Bergman E., J. Am. Chem. Soc., 74, 1075 (1952).
315. Werner A., Piguet A., Ber., 37, 4295 (1904).
316. Cadre S. T., Sudborough J. J., J. Chem. Soc., 109, 1349 (1916).
317. Англ. пат. 255884; фр. пат. 621434; C., 1927, II, 975.
318. Кривонос Ф. Ф., ПОХ, 615 (1940).
319. Дашевский М. М., Каришин А. П., Михайлова О. С., ЖПХ, 20, 1019 (1947).
320. Англ. пат. 304739; Frdl., 17, 1511 (1932).
321. Guha P. Ch., Roy-Cho-Udhury S. K., W. Indian Chem. Soc., 5, 149 (1928).
322. Freund M., Fleischer K., Ann., 402, 77 (1914).
323. Errera G., Sorges F., Gazz. chim. ital., 43, II, 625 (1913).
324. Errera G., Gazz. chim. ital., 43, 1, 583 (1913).
325. Marschalk Ch., J. prakt. Chem., (2), 88, 227 (1913).
326. Guha Pr. Ch., Dey S. Ch., J. Indian Chem. Soc., 2, 225 (1925).
327. Guha Pr. Ch., De M., J. Indian Chem. Soc., 3, 41 (1926).
328 Пат. США 1 567158; C., 1926, I, 2849.
329. Remo de Fazi, Monforte F., Gazz. chim. ital., 60, 271 (1930).
330. Фр. пат. 623642; C., 1928, I, 420.
331. Dziewonski K., Spierer J., Bull. Acad. Polon., 232 (1931).
332. De S. Ch., Dutta P. Ch., Ber., 64, 2604 (1931).
333. Sircar An. Ch., Guha-Ray N. Ch., J. Indian Chem. Soc., 6, 93 (1929).
334. Англ. пат. 302173; Frdl., 16, 920 (1931).
335. Prasad D., Dutta P. Ch., Ber., 70, 2365 (1937).
336. Grassman W., Arnim K., Ann., 519, 192 (1935).
337. Dutta P. Ch., Ber., 67, 9 (1934).
338. Dufour Cl., C. r., 230, 756 (1950).
339. Герм. пат. 212870; Frdl., 9, 611 (1911).
340. Bezdrik A., Priedlender P., Monatsh. Chem., 29, 375 (1910).
341. Errera G., Gazz. chim. ital., 41, 1, 190 (1911).
342. Freund M., Kleischer K., Ann., 373, 291 (1910).

343. Герм. пат. 218992; Frdl., 10, 541 (1913).
344. Герм. пат. 224158; Frdl., 10, 536 (1913).
345. Errera G., Cuffaro A., Gazz. chim. ital., 41, II, 807 (1912).
346. Ostrogovich A., Michailescu M., Gazz. chim. ital., 41, II, 757 (1912).
347. Friedlander P., Ворожцов Н. Н. ст., Ann., 388, 1 (1912).
348. Герм. пат. 233473; Frdl., 10, 539 (1913).
349. Герм. пат. 237819; Frdl., 10, 543 (1913).
350. Герм. пат. 235811; Frdl., 10, 545 (1913).
351. Герм. пат. 236536; Frdl., 10, 540 (1913).
352. Герм. пат. 237266; Frdl., 10, 544 (1913).
353. Герм. пат. 234178; Frdl., 10, 542 (1913).
354. Matei I., Ber., 62, 2095 (1929).
355. Freund M., Fleischer K., Ann., 402, 51 (1914).
356. Герм. пат. 280787; Frdl., 12, 498 (1917).
357. Werner A., Ber., 42, 4324 (1909).
358. Герм. пат. 198050; Frdl., 9, 591 (1908).
359. Sander L., Ber., 58, 824 (1925).
360. Reindel F., Putzer-Reyberg A., Ber., 59, 2926 (1926).
361. Mayer F., Muller Ph., Ber., 60, 2278 (1927).
362. De S. Ch., J. Indian Chem. Soc., 4, 183 (1927).
363. Швейц. пат. C., 1932, II, 3789.
364. Dutta P. Ch., Chandhury D. N., J. Indian Chem. Soc., 28, 169 (1951).
365. Бажеиова Л. М., Диссертация, Харьков (1954).
366. Каришин А. П., Федорченко Т. П., Укр. хим. ж., 19, 631 (1953).
367. Jack K. M. Rule H. G., J. Chem. Soc., 1938 188.
368. Schonberg A., Schutz O., Ber., 60, 2344 (1927).
369. Graebe C., Jequier J., Ann., 290, 205 (1896).
370. Graebe C., Jequier J., Ann., 290, 195 (1896).
371. Francesconi L., Pirazzoli F., Gazz. chim. ital., 33, 1, 36 (1903).
372. Herms J., C., 1899, I, 36, 114.
373. Ampola G., Recchi V., Atti Acad. Roma, (5) 8, 209 (1899).
374. Wiechowski S., Monatsh. Chem., 26, 749 (1905).
375. Герм. пат. 230237; Frdl., 10, 199 (1913).
376. Zsuffa M., Ber., 43, 2915 (1910).
377. Герм. пат. 224979; Frdl., 10, 196 (1913).
378. Герм. пат. 228698; Frdl., 10, 198 (1913).
379. Герм. пат. 246338; Frdl., 11, 200 (1915).
380. Remo de Fazi, Gazz. chim. ital., 46, 1, 334 (1916).
381. v. Braun J., Bayer O., Ber., 59, 920 (1926).
382. Герм. пат. 423029; C., 1926, I, 3183.
383. Marquis R., C. r., 182, 1227 (1926).
384. Kasiwagi J., Bull. Chem. Soc. Japan, 1, 66 (1926).
385. Dziewonski K., Litynski T., Ber., 58, 2539 (1925).
386. Maxim N., Bull., (4) 43, 769 (1928).
387. Skita A., Ber., 60, 2522 (1927).
388. Caronna G., Gazz. chim. ital., 79, 326 (1949).
389. Caronna G., Gazz. chim. ital., 79, 603 (1949).
390. Родноиов В. М., Федорова А. М., Изв. АН СССР, 3, 247 (1950).
391. Дашевский М. М., Каришнн А. П., ПОХ, 729 (1936).
392. Bowner W., Collins C., J. Am. Chem. Soc., 75, 2308 (1953).
393. Auwers K., Ann., 378, 210 (1910).
394. Герм. пат. 306724; Frdl., 13, 313 (1922).
395. Criegee R., Kraft Z., Bank B., Ann., 507, 159 (1933).

396. Skitta A., Ber., 58, 2685 (1925).
397. Kebler J. T., Norton T. H., J. Am. Chem. Soc., 10, 217 (1888).
398. Purvis J. E., J. Chem. Soc., 101, 1315 (1912).
399. Crompton H., Walker M., J. Chem. Soc., 101, 958 (1912).
400. Oliveri-Mandala E., Atti Acad. Roma, (5), 21, 1, 779 (1912).
401. Grignard V., Bellet E., Courtot Ch., Ann. Chimie, (9) 4, 28 (1915).
402. Crompton H., Smyth W. R., J. Chem. Soc., 103, 1302 (1913).
403. Герм. пат. 646702; Frdl., 24, 179 (1941).
404. Bargellini G., Atti Acad. Roma, (5) 14, II, 688 (1905).
405. Gault H., Kalopissis. C. r., 229, 624 (1949).
406. Герм. пат. 248994; Frdl., 11, 226 (1915).
407. Morgan G. T., Yarsley V. E., J. Soc. Chem. Ind., 44, 513 (1925).
408. Remo de Fazi, Atti Acad. Roma, (5), 32, 1, 343 (1923).
409. Miller H. F., Bachman G. Br., J. Am. Chem. Soc., 57, 766 (1935).
410. Герм. пат. 394794; Frdl., 14, 482 (1926).
411. Герм. пат. 408513; Frdl., 14, 482 (1926).
412. Каришин А. П., Укр. хим. ж., 18, 504 (1952).
413. Мацкевич Р. М., Аптекарь Е. Я., Труды научно-исследовательского института химии и химического факультета Харьковского университета, II, 245 (1954).
414. Дашевский М. М., Петренко Г. П., ЖОХ, Сб. статей I, 630 (1953).
415. Дашевский М. М., Петренко Г. П., ЖОХ, Сб. статей, 1, 638 (1953).
416. Дашевский М. М., Каришин А. П., ПОХ, 406 (1937).
417. Gleen H. J., Horrom Br. W., J. Am. Chem. Soc., 76, 3640 (1954).
418. Brown R. F., J. Am. Chem. Soc., 76, 1279 (1954).
419. Joubert G. F., Ber., 28, 360 (1895).
420. Louginin M. W., Ann. Chimie, (6) 23, 227 (1891).
421. Errera G., Gazz. chim. ital., 33, I, 417 (1903).
422. Francesconi L., Bargellini G., Gazz. chim. ital., 33, II, 129 (1903).
423. Hewitt J. T., Ber., 36, 547 (1903).
424. Zink J., Monatsh. Chem., 22, 813 (1901).
425. Zink J., Monatsh. Chem., 22, 986 (1901).
426. Zink J., Monatsh. Chem., 23, 836 (1902).
427. Oddo G., Manuelli C., Gazz. chim. ital., 26, II, 477 (1896).
428. Slack R., Waters W. A., J. Chem. Soc., 1948, 1666.
429. Graebe C., Ann., 340, 244 (1905).
430. Ekstrand A. G., Ber., 18, 2881 (1885).
431. Gorvin J. H., J. Chem. Soc., 1950, 407.
432. Dauben W. G., Tanabe M., J. Am. Chem. Soc., 71, 2877 (1949).
433. Wojack G., Ber., 71, 1102 (1938).
434. Пат. США 1844395; C., 1932, II, 1836.
435. Карпухин П. П., Ратникова К. И., Укр. хим. ж., 3, 122 (1937).
436. Whitmore F. G., Perkins R. P., J. Am. Chem. Soc., 51, 3352 (1929).
437. Sen-Gupta D. R., Sirgar A. Ch., J. Indian Chem. Soc., 9, 145 (1932).
438. Герм. пат. 439511; Frdl., 15, 294 (1928).
439. Criegee R., Ann., 522, 75 (1936).
440. Дашевский М. М., Петренко Г. П., ЖОХ, 25, 1378 (1955).
441. Герм. пат. 545212; Frdl., 18, 1510 (1933).
442. Dziewonski K., Rychlik M., Ber., 58, 2239 (1925).

443. Пат. США 1591619; C., 1926, II, 1584.
444. Reissert A., Ber., 46, 1484 (1913).
445. Красовский Н. Н., ЖРФХО, 46, 1067 (1914).
446. Ekstrand A., J. prakt. Chem., (2), 38, 139 (1911).
447. Pisovschi E., Bull. Soc. chim. France, (4), 9, 86 (1911).
448. Bamberger E., Philip M., Ber., 20, 237 (1887).
449. Герм. пат. 549058; Frdl., 18, 613 (1933).
450. Crossley A. W., Hills Y. S., J. Chem. Soc., 89, 1, 875 (1906).
451. Wislicenus W., Pandorf O., Ber., 45, 410 (1912).
452. Герм. пат. 511212; Frdl., 17, 708 (1932).
453. Cristal S., Stermitz F., Ramey P., J. Am. Chem. Soc., 78, 4939 (1956).
454. Герм. пат. 495715; Frdl., 16, 663 (1931).
455. Rule H. G., Barnett J. G., J. Chem. Soc., 1932, 175.
456. Corbellini A., Fossati V., C., 1936, II, 4008.
457. Goldstein H., Francey P., Helv. chim. acta, 15, 1366 (1932).
458. Фр. пат. 774472; Frdl., 22, 312 (1939).
459. Англ. пат. 449534; C., 1937, 1, 2261.
460. Дашевский М. М., Каришин А. П., Кустол Д. М., Ученые записки Полтавского педагогического института, VI, 130 (1946).
461. Дашевский М. М., Петренко Г. П., Научные записки Одесского политехнического института, II, вып. 2, 49 (1954).
462. Докунихин Н. С., Плетиева И. Д., ЖОХ, 23, 798 (1953).
463. Докунихин С. Н., Гаева Л. А., Крафт И. Д., ДАН СССР, 81, 1073 (1951).
464. Герм. пат. 556659; Frdl., 19, 2179 (1934).
465. Тиц И. Н., Берго И. Я., Ученые записки МГУ, вып. 6, 353 (1936).
466. Bamberger E., Lodter W., Ber., 21, 836 (1888).
467. Braun J., Rath E., Ber., 61, 956 (1928).
468. Hartel E., Kurth H., Ber., 61, 1650 (1928).
469. Rodd E. H., Linch Fr. W., J. Chem. Soc., 1927, 2179.
470. Braun J., Rath E., Ber., 60, 1182 (1927).
471. Nair S. U., Simonsen J. L., J. Chem. Soc., 1926, 3140.
472. Börnstein E., Schliewiensky H., Szezesky-Heyk G. K., Ber., 59, 2812 (1926).
473. Schneider K., Z. phys. Chem., 16, 460 (1932).
474. Jahresbericht für Chemie, 1867, S. 594—596.
475. Швейц. пат. 153383—86; C., 1932, II, 2729.
476. Орлов Н. А., Протянова К. Ф., Флегонтов В. П., Хим. тверд. топлива, 7, 748 (1936).
477. Англ. пат. 323100; C., 1930, 1, 2010.
478. Dilthey W., Henkers S., Schaefer A., Ber., 71, 974 (1938).
479. Орлов Н. А., Белопольский М. А., Ber., 62, 1226 (1929).
480. Braun J., Manz G., Ber., 70, 1603 (1937).
481. Герм. пат. 481819; Frdl., 16, 717 (1931).
482. Герм. пат. 485314; Frdl., 16, 1273 (1931).
483. Черножуков Н. И., Крейн С. Э., ЖПХ, 8, 251 (1935).
484. Bowen E. J., Williams A. H., Trans. Farad. Soc., 35, 765 (1939).
485. Шмук А., Гусева А., ДАН СССР, 22, 444 (1939).
486. Gavaudan P., Gavaudan N., Durand J. Fr., C. r., 208, 593 (1939).
487. Fukushima E., C., 1939, II, 4502.
488. Пат. США 2145905; C., 1939, II, 230.
489. Dziewonski K., Reiss J., Bull. Acad. Polon., 62 (1930).
490. Fieser L. F., Newman M. S., J. Am. Chem. Soc., 57, 1602 (1935).
491. Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Окисляемость минеральных масел, 1946, стр. 128, 184.
492. Klevens H. B., Platt J. R., C., 1950, I, 1961.

493. Порай-Кошиц Б. А., Архипова З. В., ЖОХ, **14**, 842 (1944).
494. Löhe K., Ber., 82, 213 (1949).
495. Cagniant P., C. r., **228**, 98 (1949).
496. Buu-Hoi N. P., Cagniant P., Royer R., Rec. Trav. Pays-Bas, **68**, 473 (1949).
497. Treibs W., Froitzheim H., Ann., **564**, 43 (1949).
498. Шатенштейн А. И., ДАН СССР, **70**, 1029 (1950).
499. Oliveri-Mandala E., Deleo F., Gazz. chim. ital., **79**, 337 (1949).
500. Poussel H., C. r., **228**, 1533 (1949).
501. Geissler G., Naturwiss., **37**, 141 (1950).
502. Billows E., Z. Kristallogr., **37**, 396 (1903).
503. Billows E., Z. Kristallogr., **38**, 505 (1904).
504. Sabatier P., Senderens J. B., C. r., **132**, 1333 (1901).
505. Pellini G., Gazz. chim. ital., **31**, 1, 8 (1901).
506. Остромысленский И., J. prakt. Chem., (2), **84**, 489 (1911).
507. Campbell K. N., Corrigan J. R., Campbell B. K., J. Org. Chem., **16**, 1712 (1951).
508. Wieland H., Ber., **45**, 484 (1912).
509. Päpcke V., Ber., **21**, 1331 (1888).
510. Berthelot, Vielle, Ann. chim., (6), **10**, 433 (1887).
511. Berthelot, Ann. chim., (4), **12**, 195 (1867).
512. Graebe C., Ann., **163**, 361 (1872).
513. Berthelot M., Jahresber., **1866**, 545.
514. Чугаев И., Ber., **34**, 1820 (1901).
515. Haakh H., Ber., 42, 4594 (1909).
516. Buguet A., C. r., **149**, 857 (1909).
517. Morgenstern O., Monatsh. Chem., **31**, 285 (1910).
518. Braun J., Reuther J., Ber., **59**, 1922 (1926).
519. Iephcott C. M., C., **1926**, II, 30.
520. Англ. пат. 285459; C., **1929**, II, 2113.
521. Ефремов Н., Тихомирова А., ЖРФХО, **59**, 373 (1927).
522. Spilker A., Zerbe K., Z. angew. Chem., **39**, 1138 (1926).
523. Iephcott C. M., J. Am. Chem. Soc., **50**, 1189 (1928).
524. Huggings M. L., J. Am. Chem. Soc., **44**, 1607 (1922).
525. Sudborough J. J., J. Chem. Soc., **109**, 1339 (1916).
526. Auwers K., Ber., **46**, 2988 (1913).
527. Marsh J. K., J. Chem. Soc., **1927**, 125.
528. Korczynski A., Brydowna W., Kierzen L., Gazz. chim. ital., **56**, 903 (1926).
529. Hertel E., Ann., **451**, 179 (1926).
530. Gibson C. S., J. Chem. Soc., **93**, 2098 (1908).
531. Baly E. Ch., C., Tuck W. Br., J. Chem. Soc., **93**, 1902 (1908).
532. Weger M., Z. angew. Chem., **22**, 338 (1909).
533. Padoa M., Fabris U., Atti Acad. Roma, (5), **17**, I, 111 (1908).
534. Francesconi L., Bargellini G., Atti Acad. Roma, (5), **15**, II, 184 (1906).
535. Schulte G., Würth K., C., **1905**, I, 1443.
536. Герм. пат. 535069; Frdl., **18**, 614 (1933).
537. Lieberman C., Zsuffa M., Ber., **44**, 202 (1911).
538. Tyrer D., J. Chem. Soc., **97**, 2620 (1910).
539. Bergman E. D., Smuszkovicz J., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2760 (1953).
540. Штиевский В. В., Кайдалов А. М., Тимофеева Л. В., Кокс и химия, **5**, 25 (1941).
541. Киприанов А. И., Дашевский М. М, Анилокр. пром., **2**, 13 (1932).

542. Вардаиян С. А., Загорец П. А., Татевосян Г. Т., ЖОХ, 23, 829 (1953).
543. Kaufmann A., Petherd V. P., Ber., 50, 336 (1917).
544. Пат. США 1697111 (герм. пат. 479916); Frdl., 16, 516 (1931).
545. McBee E. T., Bechtol L. D., Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., 39, 380 (1947).
546. Cagniant P., Deluzarche A., Chatelus G., C. r., 224, 1064 (1947).
547. Англ. пат. 432885; C., 1936, I, 1122.
548. Фр. пат. 695095 (герм. пат. 533850); Frdl., 18, 686 (1933).
549. Пат. США 1809799; C., 1931, II, 1937.
550. Фр. пат. 783091; C., 1935, II, 2450.
551. Neuhaus A., Ber., 67, 1627 (1934).
552. Пат. США 2028716; C., 1936, II, 1036.
553. Peters A. Th., J. Chem. Soc., 1942, 562.
554. Китайгородский А. И., ЖФХ, 23, 1036 (1949).
555. Каришин А. П., Федореико Т. П., Укр. хим. ж., 21, 373 (1955).
556. Buu-Hoi Ng. Fh., Khoi N. H., Xyong N. D., J. Org. Chem., 16, 315 (1951).
557. Treibs W., Chem. Technik, Heft I (1954).
558. Francesconi L., Bargellini G., Gazz. chim. ital., 32, 11, 73 (1902).
559. Хотинский Е. С., Мацкевич Р. М., Труды научно-исследовательского ннстнтута химин Харьковского университета, 9, 53 (1951).
560. Dziewonski C., Wechsler M., Bull. Soc. chim. France, (3), 31, 922 (1904).
561. Dziewonski C., Bull. Soc. chim. France, (3), 31, 925 (1904).
562. Graebe C., Ber., 26, 2354 (1893).
563. Perkin W. H., J. Chem. Soc., 69, 1025 (1896).
564. Calopissis G., РЖхнм, 1954, 18045.
565. Dannenberg H., Dannenberg — Dresler D., РЖхнм, 1954, 18043.
566. Rule H. G., Brown R., Soc., 137 (1934).
567. Errera G., Ajon G., Gazz. chim. ital., 44, 11, 92 (1914).
568. Чугаев Л. А., ЖРФХО, 36, 1245 (1904).
569. Giua M., Carpignano R., Ambroso M., Gazz. chim. ital., 84, 859 (1954).
570. Okazaki M., Kasai T., РЖхим, 1957, 47988.
571. Глузмаи М. Х., Труды научно-исследовательского иистнтута химии и химического факультета Харьковского университета, 6, 91 (1946).
572. Мельников Н. Н., Усп. хим., 2, 142 (1954).
573. Criegee R., Klonk K., Ann., 564, 1 (1949).
574. Corbellini A., Atti M., Fossati V., C., 1936, 11, 4009.
575. Герм. пат. 526804; Frdl., 18, 614 (1933).
576. Герм. пат. 557665; Frdl., 18, 615 (1933).
577. Пат. США 1776924, 1776925; Frdl., 17, 755 (1932).
578. Фр. пат. 636065; Frdl., 18, 622 (1933).
579. Calderaro E., Gazz. chim. ital., 43, 11, 632 (1913).
580. Sircar A., Sen-Gupta Fr., J. Indian Chem. Soc., 5, 401 (1928)
581. Фр. пат. 642662; C., 1929, I, 580.
582. Dziewonski K., Leonard K., Bull. Acad. Polon., 99 (1928).
583. Schönberg A., Nedzati F., Ber., 54, 238 (1921).
584. Ипатьев В. П., ЖРФХО, 41, 763 (1909).
585. Fleicher K., Hitzel H., Wilf P., Ber., 53, 1847 (1920).
586. Предметный указатель, Ber., 44, 3812 (1911).
587. Dutta P. Ch., Ber., 65, 1793 (1932).
588. Герм. пат. 547643; Frdl., 18, 619 (1933).

589. Герм. пат. 544886; Frdl., 18, 620 (1933).
590. Joubert G., Ber., 28, 991 (1895).
591. Герм. пат. 542618; Frdl., 18, 121 (1933) (швед. пат. 131959).
592. Lesser R., Weizz R., Ber., 45, 1835 (1912).
593. Kampbell A. W., Kromwell N. H., Hager J. J., J. Am. Chem. Soc., 58, 1051 (1936).
594. Hahn D. A., Holms H. E., Ind. Eng. Chem., 13, 822 (1921).
595. Герм. пат. 531889; Frdl., 18, 610 (1933).
596. Герм. пат. 536911; Frdl., 17, 1497 (1933).
597. Deno N. C., J. Am. Chem. Soc., 72, 4057 (1950).
598. Kloetzel M. C., Mertel R. E., J. Am. Chem. Soc., 72, 4786 (1950).
599. Fischer C., Huppmann M., Pharm. Ztg., 76, 810 (1931).
600. Герм. пат. 538314; Frdl., 18, 1499 (1933).
601. Bogert M. T., Conklin R. B., J. Am. Chem. Soc., 55, 1705 (1933).
602. Герм. пат. 547924; Frdl., 18, 1501 (1933).
603. Герм. пат. 534493; Frdl., 18, 1507 (1933).
604. Герм. пат. 536652; Frdl., 18, 612 (1933).
605. Dutta P., Ber., 66, 1223 (1953).
606. Герм. пат. 567210; Frdl., 19, 2188 (1934).
607. Dutta P., Ber., 66, 1230 (1933).
608. Герм. пат. 576132; Frdl., 19, 2189 (1934).
609. Suszko J., Wdowicki M., Bull. Acad. Polon., 293 (1936).
610. Герм. пат. 571737; Frdl., 19, 2193 (1934).
611. Порай-Кошиц Б. А., ЖОХ, 7, 604 (1937).
612. Герм. пат. 553629; Frdl., 19, 2194 (1934).
613. Герм. пат. 551183; Frdl., 19, 2198 (1934).
614. Герм. пат. 610828; Frdl., 20, 1437 (1935).
615. Костов Д., ДАН СССР, 19, № 3, 189 (1938).
616. Gilman H., Langham W., Moore F. W., J. Am. Chem. Soc., 62, 2327 (1940).
617. Goswami M., Das-Gupta H. N., J. Indian Chem. Soc., 8, 475 (1931).
618. Fierz H. E., Salmann R., Helv. chim. acta, 5, 560 (1922).
619. Герм. пат. 596003; Frdl., 20, 1440 (1935).
620. Герм. пат. 575953; Frdl., 20, 1443 (1935).
621. Герм. пат. 595024; Frdl., 20, 1444 (1935).
622. Rowe Fr. M., Davies J. St. H., J. Chem. Soc., 117, 11, 1344 (1920).
623. Пат. заявка № 27922; Frdl., 20, 1446 (1935).
624. Fieser L. F., Peters M. A., J. Am. Chem. Soc., 54, 4347, 4373 (1932).
625. Bergmann E., Nature, London, 1948, 889.
626. Golumbug C., Anal. Chem., 22, 579 (1950).
627. Пат. США 2004884; Frdl., 21, 1176 (1937).
628. Герм. пат. 607945; Frdl., 21, 1179 (1937).
629. Герм. пат. 607341; Frdl., 21, 1181 (1937).
630. Орлов Н. А., Белопольский М. А., ЖРФХО, 61, 1267 (1929).
631. Герм. пат. 277110; Frdl., 12, 104 (1917).
632. Герм. пат. 631099; Frdl., 23, 238 (1940).
633. Morgan G., Stanley A., J. Soc. Chem. Ind., 43, 343 (1924).
634. Герм. пат. 669809; Frdl., 25, 159 (1942).
635. Griffits R. H., Hope E., J. Chem. Soc., 127, 990 (1925).
636. Герм. пат. 376635; Frdl., 14, 285 (1926).
637. Charrier G., Beretta A., Gazz. chim. ital., 55, 745 (1925).
638. Англ. пат. 359201; Frdl., 18, 618 (1933).

639. Шмук А., Гусева А., Ильин Г., Биохимия, 4, вып. 4, 470 (1939).
640. Ефремов Н. Н., ЖРФХО, 50, 372 (1920).
641. Braun J., Manz G., Ber., 63, 2608 (1930).
642. Brown R. F., Yee L., J. Am. Chem. Soc., 67, 874 (1945).
643. Buchta E., Güllich F., Angew. Chem., 70, 190 (1958).
644. Пат. США 1358400; C., 1921, II, 179.
645. Seidel A., Solubilities of organic comp., Vol. II, 697, New York, 1941.
646. Freund M., Fleischer K., Z. angew. Chem., 29, 421 (1916).
647. Mortimer F. S., Murphy R. V., Ind. Eng. Chem., 15, 1140 (1923).
648. London Y. D., Razdon R. K., J. Chem. Soc., 1954, 4299.
649. Campbell N., Anderson W., Gilmore I., J. Chem. Soc., 1940, 446.
650. Errera G., Gazz. chim. ital., 44, 11, 18 (1914).
651. Ross S. D., Finkelstein M., Peterson R. C., J. Am. Chem. Soc., 80, 4327 (1958).
652. Cruto A., Gazz. chim. ital., 45, 11, 329 (1915).
653. Hilpert S., Z. angew. Chem., 29, 57 (1916).
654. Staudinger H., Ber., 49, 1969 (1916).
655. Meyer R., Meyer W., Ber., 51, 1571 (1918).
656. Англ. пат. 267952; C., 1927, II, 340.
657. Rapoport H., King T. P., Lavigne J. B., J. Am. Chem. Soc., 73, 2718 (1951).
658. Richter H. J., J. Am. Chem. Soc., 75, 2774 (1953).
659. Berthelot M., Bull. Soc. chim. France, (2), 7, 275 (1867).
660. Berthelot M., Bull. Soc. chim. France, (2), 8, 247 (1867).
661. Герм. пат. 518231; Frdl., 17, 1248 (1932).
662. Герм. пат. 492446; Frdl., 16, 1419 (1931).
663. Герм. пат. 507338; Frdl., 17, 1246 (1932).
664. Герм. пат. 487023; Frdl., 16, 1424 (1931).
665. Герм. пат. 507343; Frdl., 17, 1249 (1932).
666. Kalb A., Ber., 47, 1724 (1914).
667. Герм. пат. 459404; Frdl., 15, 1809 (1928).
668. Герм. пат. 444325; Frdl., 15, 305 (1928).
669. Герм. пат. 459598; Frdl., 16, 1410 (1931).
670. Герм. пат. 501493; Frdl., 17, 243 (1932).
671. Berthelot M., C. r., 63, 792 (1866).
672. Berthelot M., C. r., 65, 507 (1867).
673. Карпухин П. П., Труды совещ. по циклич. сырью, М., 1936, стр. 53
674. Пат. США 1879686; C., 1933, I, 1018.
675. Sircar A. C., Gopalan M. D., J. Indian Chem. Soc., 9, 639 (1932).
676. Dziewonski K., Moszew I., Bull. Acad. Polon., 242 (1931).
677. Monti L., C., 1939, II, 3983.
678. Герм. пат. 452063; Frdl., 15, 718 (1928).
679. Навашин М. С., Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1939, стр. 15.
680. Шмук А. А., ДАН СССР, 19, № 3, 181 (1938).
681. Навашин М. С., ДАН СССР, 19, № 3, 185 (1938).
682. Berthelot M., Ann. de chimie et de physique, (4), 9, 467 (1866).
683. Berthelot M., Z. Chem., 1867, 714.
684. Герм. пат. 485961; Frdl., 16, 1422 (1931).
685. Black M., Shaw S., Walker V., J. Chem. Soc., 1931, 278.
686. Плакидин В. Л., Диссертация, Днепропетровск, 1954.
687. Dziewonski K., Orzelski T., Bull. Acad. Polon., 347 (1926).
688. Farnell G., J. Chem. Soc., 123, 60 (1923).

689. Кейзон Дж., Синтезы органических препаратов, сб. 3, 79, перев. с англ., Издатинлит, 1952, стр. 79.
690. Nürsten H. E., Peters A. T., J. Chem. Soc., 729 (1950).
691. Stanek I., Horak M., Новости технической литературы, вып. 3, № 1684 (1952).
692. Fieser L. F., Kilmer Y. W., J. Am. Chem. Soc., **62**, 1354 (1940).
693. Fieser L. F., Hershberg E. B., J. Am. Chem. Soc., **62**, 49 (1940).
694. Физер Л. Ф., Синтезы оргаинческих препаратов, сб. 3, перев. с англ., Издатинлит, 1952, стр. 84.
695. Шайбер И., Химия н технология нскопаемых смол, перев. с иемецк., Госхимиздат, 1949, стр. 477.
696. Герм. пат. 561900; Frdl., **19**, 2184 (1934).
697. Пац Б. М., Ниссеибаум Т. И., Федорова Л. Я., ПОХ, 244 (1940).
698. Сборник рефератов 14 Междуиародиого съезда по чистой н прикладиой химии, Цюрих, 1955, стр. 30.
699. Peterson R. C., Kloetzel M. C., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1416 (1958).
700. Ягупольскнй Л. М., Иванова Ж. М., ЖОХ, **7**, 2273 (1957).
701. Kynaston W., Jones J., J. Soc. Chem. Ind., **68**, 228 (1949).
702. Киприанов А. И., Дашевскнй М. М., ЖПХ, **7**, 944 (1934).
703. Дашевский М. М., Труды Одесского Политехиического иистнтута, вып. I, 79 (1939).
704. Дашевский М. М., Каришии А. П., Труды Одесского Политехиического иистнтута, вып. 117 (1941).
705. Дашевский М. М., Труды Одесского Политехнического иистнтута, вып. 161 (1941).
706. Дашевский М. М., Петреико Г. П., ЖОХ, 25, 1189 (1955).
707. Дашевский М. М., Петренко Г. П., Укр. хим. ж., **21**, 370 (1955).
708. Максвелл Г., Аллен Ч., Синтезы оргаиических препаратов, сб. 3, перев. с аигл., Издатинлит, 1952, стр. 82.
709. Schönberg A., Schütz O., Ber., **62**, 2322 (1929).
710. Allen C. F., Allan J. A., J. Org. Chem., **18**, 882 (1953).
711. Dawidson J. M., Bogert M. T., J. Chem. Soc., **57**, 905 (1935).
712. Родионов В. М., Федорова А. М., ЖОХ, **7**, 947 (1937).
713. Boekelheide V., Goldman M., J. Org. Chem., **19**, 575 (1954).
714. Пат. США 1919889; С., **1933**, II, 3620.
715. Пат. США 2628964; РЖхим, **1955**, 6429.
716. Фр. пат. 778254; С., **1935**, II, 2884.
717. Пат. США 2379032; С. А., 4631 (1945).
718. Герм. пат. 411217; Frdl., **15**, 775 (1928).
719. Prelog V., Boarland V., Polyak S., C., **1956**, 4008.
720. Пат. США 2392455; С. А., **1946**, 2261.
721. Исагулянц, В. И., Егорова Г. М., Химия иефти, 86 (1949).
722. Англ. пат. 685844; РЖхим, 1954, 20930.
723. Пат. США 2632749; РЖхим, 1954, 22766.
724. Remo de Fazi, Gazz. chim. ital., **53**, 502 (1923).
725. Richter H. J., J. Org. Chem., **21**, 619 (1956).
726. Дашевский М. М., Научные запнски Одесского Политехинческого ннститута, **17**, 29 (1958).
727. Fieser L., Jones J., J. Am. Chem. Soc., **64**, 1666 (1942).
728. Абрамов Б. С., Цыплеикова Н. П., Изв. АН СССР, 60 (1944).
729. Арбузов Б. А., Ахмед-Заде, ЖОХ, **12**, 206 (1942).
730. Hofer L., Pables W., C., **1952**, 1465.
731. Англ. пат. 921347; Кренцлейи Г., Хлористый алюминий в органнческой хнмнн, перев. с иемецк., Гл. ред. хим. лит., 1935, стр. 43.

732. Yamazaki Y., C., 1959, 4767.
733. Anderson A., Anderson R., J. Am. Chem. Soc., 77, 6610 (1955).
734. Goswami N., C. r., **179**, 1269 (1924).
735. Гото, Нагаи, РЖхим, 1956, 22429.
736. Graebe C., Bossel B., Ber., **26**, 1797 (1893).
737. Nur Nawaz Lodi, Mofiz ud Din Ahmad, РЖхим, 1956, 3852.
738. Goto N., Nagal Y., C. A., **1955**, 1681.
739. Пршибил Р., Комплексоны в химическом анализе, перев. с чешск., Издатинлит, 1955.
740. Grob A., Ber., **41**, 3331 (1908).
741. Buu-Hoi N. P., Jaquignon P., C. r., **246**, 3475 (1958).
742. Garach J., Barchemitz P., C., **1952**, 1793.
743. Герм. пат. 515029; Frdl., **17**, 1511 (1932).
744. Герм. пат. 494446; Frdl., **16**, 850.
745. Ванаг Г. Я., Залукаева Е. А., ЖАХ, вып. 5, **10**, 315 (1950).
746. Perrot R., Ansart M., C. r., **234**, 343 (1952).
747. Mowry D., Renoll R., Huber W., J. Am. Chem. Soc., **68**, 1109 (1946).
748. Ghilardi G., Kalopissis G., Bull. Soc. Chim. France, **217** (1952).
749. Martynoff M., C. r., **244**, 1220 (1957).
750. Венкатараман К., Химия синтетических красителей, т.I, ГОНТИ, 1956, стр. 44.
751. Pettit R., Chem. a. Ind., 1306 (1956).
752. Герм. пат. 836100; C., **1952**, 6616.
753. Фр. пат. 1078568; РЖхим, 1956, 26829.
754. Weiss R., Fastmann P., Monatsh. Chem., **47**, 727 (1926).
755. Герм. пат. 507832; Frdl., **17**, 1221.
756. Герм. пат. 283365; C., **1915**, I, 965.
757. Bannister B., Elsner B., C., **1952**, 3479.
758. Пат. США 2385106; C. A., **1945**, 4631.
759. Кравченко В. М., Пастухова И. С., ЖФХ, 31, 1802 (1957).
760. Англ. пат. 653898; C., **1952**, 5824.
761. Schönberg A., Latif N., J. Chem. Soc., **1952**, 446.
762. Gavaudan P., Brebion G., C., **1952**, 1187.
763. Пат. США 2578759; C., **1953**, 3796.
764. Петренко Г. П., Дашевский М. М., Научные записки Одесского политехнического института, **16**, 73 (1959).
765. Ark P. A., C., **1953**, 7826.
766. Cannon C. G., Sutherland G. B., C., **1953**, 8034.
767. Герм. пат. 405394; C., **1925**, I, 1135.
768. Герм. пат. 491426; Frdl., **16**, 1425 (1931).
769. Англ. пат. 236332; C., **1926**, I, 2976.
770. Англ. пат. 214864; C., **1926**, I, 1299.
771. Англ. пат. 221418; C., **1926**, I, 1721.
772. Ипатьев В., Орлов Н., Ber., **60**, 1963 (1927).
773. Clar E., Wallenstein H., Avenarlus R., Ber., **62**, 950 (1929).
774. Англ. пат. 319444; C., **1930**, I, 598.
775. Швейц. пат. 134084; C., **1930**, 1372.
776. Пат. США 1497231; C., **1924**, II, 2426.
777. Пат. США 1759111; C., **1930**, II, 805.
778. Пат. США 1720052; C., **1930**, II, 825.
779. Hertel E., Kleu H., C., **1931**, 1, 1063.
780. Пат. США 1796012; C., **1931**, 1, 3299.
781. Sircar A. Ch., Pal In. Bh., J. Indian Chem. Soc., **9**, 527 (1932).

782. Cripp a G. B., Galimberti P., Gazz. chim. ital., 63, 81 (1933).
783. Mameli E., Massini A., C., 1933, II, 1376.
784. Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Нефтян. хозяйство, 1932, 242.
785. Герм. пат. 438197; Frdl., 15, 789 (1928).
786. Герм. пат. 575857; C., 1934, I, 952.
787. Пат. США 193763; C., 1934, I, 1248.
788. Пат. США 1961150; C., 1934, II, 2748.
789. Clarkson K. G., Comberg M., C., 1930, II, 2649.
790. Англ. пат. 353373; C., 1931, II, 3546.
791. Dziewonski K., Duzyk T., Bull. Acad. Polon., Ser. A, 81 (1934).
792. Пат. США 1963258; C., 1934, II, 3840.
793. Hinkel L. E., Ayling E. E., Beynon J. H., J. Chem. Soc., 1936, 339.
794. Blount B. K., Weissberger A., J. Chem. Soc., 1936, 336.
795. Sharma N., Dutt S., J. Indian Chem. Soc., 12, 774 (1935).
796. Geyer Br. P., Zuffanti S., J. Am. Chem. Soc., 57, 1787 (1935).
797. Фр. пат. 792076; C., 1936, I, 3014.
798. Пат. США 2061200; C., 1937, I, 2879.
799. Banerjee K., Siuna K. L., C., 1937, II, 1553.
800. Thiele W., Trautmann I., Ber., 68, 2245 (1935).
801. Underwood W., Walsh W. L., C., 1936, I, 1865.
802. Пат. США 2020505—6; C., 1936, I, 1506.
803. Kharasch M. S., Brown W. G., McNab J., J. Org. Chem., 2, 1936 (1937).
804. Фр. пат. 807734; C., 1937, I, 3876.
805. Фр. пат. 807443; C., 1937, I, 4559.
806. Фр. пат. 785082; 787837; C., 1936, I, 2401.
807. Англ. пат. 318617—18; C. A., 1930, 2145.
808. Tornabuoni Cl., C., 1953, 2813.
809. Bergmann E. D., Fischer E., Pullman B., C., 1953, 3374.
810. Hopff H., Koulen Kl., Ber., 85, 897 (1952).
811. Orazi Or. O., Salellas J. F., C., 1953, 7533.
812. Герм. пат. 824051; C., 1953, 7654.
813. Everest Ar. E., C., 1919, IV, 283.
814. Niggemann H., C., 1919, II, 584.
815. Weiss J. M., Downs R., Ind. a. Eng. Chem., 15, 1022 (1923).
816. Англ. пат. 209092; C., 1924, I, 2013.
817. Пат. США 1439500; C., 1924, I, 2823.
818. Dimroth O., Bamberger K., Ann., 438, 67 (1924).
819. Герм. пат. 517195; Frdl., 17, 1419 (1932).
820. Англ. пат. 219280; C., 1924, II, 2506.
821. Remo de Fazi, C., 1924, II, 2584.
822. Stewart J., J. Chem. Soc., 127, 1331 (1925).
823. Baril O. L., Haber E. S., C., 1931, I, 2865.
824. Ruggli P., Heitz Walter, Helv. chim. acta, 14, 257 (1931).
825. Cook J. W., J. Chem. Soc., 1931, 499.
826. Criegee R., Ber., 64, 260 (1931).
827. Цивин М. О., ДАН СССР, Нов. сер., 52, 358 (1946).
828. Nichtingale D., Ungnade H., French H., J. Am. Chem. Soc., 67, 1262 (1945).
829. Pacault A., C., 1947, 841.
830. Lecat M., C., 1947, 978.
831. Bauch R., Naturwiss., 33, 25 (1946).
832. Англ. пат. 571931; C., 1948, I, 281.
833. Peters A. T., J. Chem. Soc., 1947, 742.

834. Fieser L., Putnam S., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1041 (1947).
835. Burdet R., Gordon B., Analytic Chem., **19**, 843 (1947).
836. Lumbroso H., C. r., **225**, 1003 (1947).
837. Campbell N., Gow R., J. Chem. Soc., **1949**, 1555.
838. Мусаев И. А., Гальперин Г. Д., Труды института нефти АН СССР, I, вып. 2, 244 (1950).
839. Zollinger H., Helv. chim. acta, **33**, 530 (1950).
840. Пат. США 2510647; C., **1951**, 1, 1671.
841. Luther H., Reichel Ch., C., **1951**, 1, 1713.
842. Costin D., Nenitzescu, Avram M., J. Am. Chem. Soc., **72**, 3486 (1950).
843. Nürsten H., Peters A., J. Chem. Soc., **1950**, 2389.
844. Horner L., Merz H., Ann., **570**, 89 (1950).
845. Пат. США 2432586; C., **1951**, II, 1070.
846. Реферат в Plastics (London), C., **1951**, II, 1214.
847. Schönberg A., Awad W., J. Chem. Soc., **1950**, 72.
848. Lumbroso H., C. r., **230**, 95 (1950).
849. Yosieu M. L., Fuson N., C., **1951**, II, 2712.
850. Bandow Fr., C., **1951**, II, 3568.
851. Коршунов А. В., ДАН СССР, **86**, 271 (1952).
852. Gardner Th. S., Smith F. A., Wenis E., Lee Y., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2106 (1952).
853. Maki Th., Hashimoto Sh., Kamada K., C. A., **1954**, 3029.
854. Maki Th., Hashimoto H., C. A., **1954**, 5502.
855. Schnyer Y., Blom L., van Krevelen D., C. A., **1954**, 7956.
856. Sircar A. Ch., Sen S. Ch., C., **1932**, 1, 1528.
857. Герм. пат. 885198; C., **1955**, 732.
858. Fuson R. C., Mange Fr. E., C., **1955**, 1500.
859. Fuson R. C., Frey Sh. E., J. Org. Chem., **19**, 810 (1954).
860. van Krevelen D. W., Blom L., Chermin H., C., **1955**, 2858.
861. Pesteil P., Barbaron M., C., **1955**, 3583.
862. Kalopissis G., C., **1955**, 4548.
863. Bradley W., Pexton Fr., J. Chem. Soc., **1954**, 4432.
864. Bradley W., Pexton Fr., J. Chem. Soc., **1954**, 4436.
865. Rastigi R. P., Chatterji A. C., C., **1955**, 4771.
866. Yosieu M. L., Fuson N., C., **1955**, 4788.
867. Пат. США 2652438; C. A., **1954**, 4827.
868. Loosdrecht W. E., C., **1955**, 5103.
869. Pesteil P., C., **1955**, 5270.
870. Герм. пат. 921989; C., **1955**, 5424.
871. Герм. пат. 886946; C., **1955**, 6145.
872. Lock G., Schneider R., Ber., **88**, 564 (1955).
873. Англ. пат. 393158; C., **1933**, II, 1435.
874. Англ. пат. 718491, 718584; C., **1955**, 7562.
875. Buu-Hoi N. P., Jacqui-Gnon P., C. r., **234**, 1056 (1952).
876. Traub H. P., C. A., **1954**, 8876.
877. Англ. пат. 719313; C., **1955**, 9149.
878. Кикина Г. Г., Сыркин Н. К., Шотт-Львова Е. А., Изв. АН СССР, ОХН, 563 (1954).
879. Rogers M. T., Cristol St. J., C., **1955**, 9285.
880. Pesteil P., C. A., **1955**, 2873.
881. Cooper R. L., Lindsey A. J., Waller R. E., C., **1955**, 9929.
882. Smith H. N., Heady H. H., C., **1955**, 11521.
883. Ванаг Г. Я., Гейта Л. С., ЖОХ, **26**, 1746 (1956).
884. Гото, Нагаи, РЖхим, 1957, 878.

885. Treibs W., Thörmer I., Ber., 90, 94 (1957).
886. Treibs W., РЖхим, 1957, 30479.
887. Красовицкий Б. М., Хотинская Е. Е., Ученые записки Харьковского университета, 71, 145 (1956).
888. Огданец Н. Д., Красовицкий Б. М., Хотинская Е. Е., Аленич Б. М., Ученые записки Харьковского университета, 71, 258 (1956).
889. Yamazaki, РЖхим, 1957, 47929.
890. Grippa G. Br., Perroncito G., Gazz. chim. ital., 64, 415 (1934).
891. Bier A., C., 1958, 7416.
892. Okazaki M., Kasai T., Matsubara A., C., 1958, 8040.
893. Cameron D., Garvin H. D., C. A., 1954, 12241.
894. Goto N., Nagai Y., C. A., 1954, 13669.
895. Sassayama H., C. A., 1954, 11168.
896. Mathieu J. P., Ecollan M., Ecollan Y. Fr., C. A., 1954, 13432.
897. Allen F. H., Reynolds G. A., J. Am. Chem. Soc., 74, 5801 (1952).
898. Schonberg A., Mustafa A., Latif N., J. Am. Chem. Soc., 75, 2267 (1953).
899. Knapp W., C., 1936, I, 4902.
900. Akiyoshi S., Tsuge O., C. A., 1955, 4297.
901. Ванаг Г. Я., Гейта Л. С., ЖОХ, 26, 511 (1956).
902. Като, Хасимото, Сугияма, РЖхим, 1957, 66100.
903. Fieser L. F., Hershberg E. B., J. Am. Chem. Soc., 57, 1681 (1935).
904. Ямадзаки, Исий, Такэути, РЖхим, 1957, 66097.
905. Пат. ФРГ 949652; РЖхим, 1957, 72622.
906. Charlesworth E., Campbell H., Conn J., Elston C., Stachiv D., РЖхим, 1957, 68833.
907. Ямадзаки, РЖхим, 1957, 74410.
908. Suszko J., Szych Br., C., 1937, II, 221.
909. Пат. США 2680750; C. A., 1955, 6308.
910. Кравченко В. М., Укр. хим. ж., 19, 484 (1953).
911. Maki T., Hashimoto H., C. A., 1955, 7857.
912. Imoto M., Takemoto K., C. A., 1955, 7944.
913. Sen Gupta S. Ch., Bhattacharyya A. J., C. A.. 1958, 7107.
914. Treibs W., Franke G., Leichsenring G., Roder H., Ber., 86, 616 (1953).
915. Sircar A. Ch., Chowdhury D. Ch., J. Indian Chem. Soc., 13, 709 (1936).
916. Buu-Hoi N. Ph., Eckert B., Jacquigno N., C. A., 1955, 8896.
917. Cooke R. G., C. A., 1955, 9385.
918. Roger R., Shepherd D., J. Chem. Soc., 1954, 812.
919. Красовицкий Б. М., Хотинская Е. Е., Огданец Н. Д., Ученые записки Харьковского университета, 50, 141 (1954).
920. Illingworth E., Peters A. T., J. Chem. Soc., 1951, 1602.
921. Yamazaki Y., C. A., 1954, 1788.
922. Зонис С. А., ЖОХ, Сб. статей, II, 1091 (1953).
923. Morton Av. A., Davidson J. B., Gibb F. R. P., Little E., Clarke E., Green A. G., J. Am. Chem. Soc., 64, 2250 (1942).
924. Chakravatti G. Ch., C., 1925, I, 518.
925. Lorriman Fr. R., J. Am. Chem. Soc., 47, 211 (1925).
926. Bistrzycki A., Risi J., Helv. chim. acta, 8, 810 (1925).

927. Ruggli P., Jenny A., Helv. chim. acta, 10, 228 (1927).
928. Guha F. Ch., Guha S. Ch., J. Indian Chem. Soc., 4, 239 (1927).
929. Dutta P., De S. Ch., Ber., 64, 2602 (1931).
930. Gibson Ch. St., Johnson J. D. A., J. Chem. Soc., 1929, 1621.
931. Hamer Fr. M., J. Chem. Soc., 1930, 995.
932. Dziewonski K., Moszew I., Roczn. Chem., 11, 415 (1931).
933. Stephenson E. F., J. Chem. Soc., 1954, 2354.
934. Kortüm G., Vogel W. M., C. A., 1955, 10707.
935. Illingworth E., Peters A. T., J. Chem. Soc., 1951, 2508.
936. Dannenberg H., Dannenberg V. Dresler D., Ann., 585, 1 (1954).
937. Bonner W., Collins C., J. Am. Chem. Soc., 75, 3831 (1953).
938. Фр. пат. 1095348; C., 1958, 561.
939. Бельг. пат. 525660; C., 1958, 561.
940. Greene Fr. D., Remess W. A., Wilson J. W., J. Am. Chem. Soc., 79, 1416 (1957).
941. Пат. ФРГ 964339; C., 1958, 3455.
942. Пат. США 2742473; C., 1958, 3452.
943. Фр. пат. 702678; C., 1931, II, 3267.
944. Фр. пат. 704634; C., 1931, II, 3267.
945. Pearson A. E., Powell A. K., C. A., 1955, 11898.
946. Англ. пат. 725459; C. A., 1955, 12036.
947. Braude E. A., Jackman L. M., Linstead R. P., J. Chem. Soc., 1954, 3564.
948. Buu-Hoi Ng. Ph., Xyong Ng. D., Nam Ng. H., Binon F., Royer Rene, J. Chem. Soc., 1953, 1358.
949. Tilford Ch. H., van Campen M. G., J. Am. Chem. Soc., 76, 2431 (1954).
950. Saeki O., Kanbara S., C. A., 1955, 2849.
951. Lettre H., Stratmann M., C. A., 1955, 3106.
952. Green A. L., Hey D. H., J. Chem. Soc., 1954, 4306.
953. Пат. США 2715126; C. A., 1955, 16450.
954. Dutta P. Ch., Mandal D., C. A., 1955, 12836.
955. Anderson A. G., Wade R. H., J. Am. Chem. Soc., 74, 2274 (1952).
956. Красовицкий В. М., Мацкевич Р. М., ЖОХ, 24, 2027 (1954).
957. Okazaki M., Tanaka, Taniguti, РЖхим, 1957, 74403.
958. Красовицкий Б. М., Мацкевич Р. М., Хотинская Е. Е., ДАН СССР, 86, 953 (1952).
959. Киприанов А. И., Крощенко М. М., Укр. хим. ж., 19, 302 (1953).
960. Okazaki M., Kasai T., РЖхим, 1957, 47988.
961. Illingworth E., Peters A. T., J. Chem. Soc., 1952, 2730.
962. Каришин А. П., Федоренко Т. П., ЖПХ, 29, 955 (1956).
963. Fuson R., Griffin G., J. Am. Chem. Soc., 79, 1941 (1957).
964. Saykati, Tsuge, РЖхим, 1957, 66168.
965. Пат. ФРГ 932125; РЖхим, 1957, 55531.
966. Saint-Ruf C., Buu-Hoi Ng. Ph., Jacquignon P., J. Chem. Soc., 1958, 48.
967. Buu-Hoi Ng. Ph., Yen V. Q., Yuong N. D., J. org. Chem., 23, 189 (1958).
968. Caronna G., C., 1942, I, 2396.
969. Craniades P., Rumpf P., C. A., 1955, 8221.
970. West P. W., Hale C. H., C., 1952, 949.
971. Ciccone A., C., 1953, 989.
972. Davies W. H., J. Chem. Soc., 1951, 1357.
973. Lorriman F., C., 1925, I, 1405.

974. Фр. пат. 584237; C., **1929**, I, 307.
975. Alder K., Wolff Os., Ann., **576**, 182 (1952).
976. Julia M., Baillarge M., Bull. Soc. chim. France (5), **19**, 1065 (1952).
977. Penn W. S., C., **1953**, 5745.
978. Англ. пат. 305754; C., **1929**, I, 2696.
979. Пат. США 1841895; C., **1932**, I, 2665.
980. Герм. пат. 523521; C., **1931**, II, 915.
981. Remo de Fazi, Gazz. chim. ital., **54**, 658 (1924).
982. Англ. пат. 766620; C., **1935**, I, 1125.
983. Hazlewood St. I., Hughes G. K., Lions Fr., C., **1938**, I, 2876.
984. Фр. пат. 873792; C., **1943**, II, 371.
985. Cramer I. S. N., C., **1943**, II, 2234.
986. Chang L. H., C., **1944**, II, 971.
987. Chang L. H., Joung L., C., **1944**, II, 1082.
988. Dannenberg H., Dannenberg von Dresler D., Ber., **87**, 412 (1954).
989. Edwards W. G., Petrow A. V., J. Chem. Soc., **1954**, 2853.
990. Bachmann W. E., Sheehan J. C., J. Am. Chem. Soc., **63**, 204 (1941).
991. Buu-Hoi Ng. Ph., Cagniant P., C., **1943**, 2680.
992. Англ. пат. 165076; C., **1922**, II, 1140.
993. Pfeiffer P., Ber., **55**, 413 (1922).
994. Karrer P., Rebmann A., Zeller E., Helv. chim. acta, **3**, 261 (1920).
995. Ostrogowich A., Tanacesku, C., **1929**, II, 304.
996. Фр. пат. 681432; C., **1930**, II, 3647.
997. Фр. пат. 1090115; C., **1957**, 274.
998. Aleykutty A. A., Baliah V., РЖхим, 1956, 54428.
999. Герм. пат. 936944; C., **1956**, 12981.
1000. Англ. пат. 417087; C., **1935**, I, 1125.
1001. Авт. свид. (СССР) Петров и др., 105382 (1958).
1002. Герм. пат. 607380; Angew. Chem., 4, 160 (1962).
1003. Ефремов Н. Н., ЖРФХО, **50**, 398 (1918).
1004. Kenzir A. Mc., Tattersall H. I., J. Chem. Soc., **127**, 2522 (1935).
1005. Каришин А. П., Кустол Д. М., ЖОХ, **28**, 692 (1958).
1006. Красовицкий Б. М., Мацкевич Р. М., Радочина Н. А., Рязанова К. П., ЖОХ, **28**, 2485 (1958).
1007. Dziewonski K., Dotta E., Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 373 (1904).
1008. Watson A. T., Matsen T. A., C., **1956**, 3801.
1009. Dost N., C., **1956**, 8039.
1010. Williams A. F., Kaufmann M., C., **1956**, 5418.
1011. Пат. США 2589655; C., **1953**, 5939.
1012. Гофтман М. В., Голуб А. Н., ЖПХ, **29**, 1256 (1956).
1013. Eederfield R. C., Wythe S. L., J. Org. Chem., **19**, 683 (1954).
1014. Fuson R. C., Munn G., J. Am. Chem. Soc., **71**, 1870 (1949).
1015. Wittig G., Ludwig H., Ann., **589**, 55 (1954).
1016. Okazaki M., Suhara J., Oda K., C., **1959**, 4452.
1017. Герм. пат. 513690; Frdl., **17**, 1422.
1018. Герм. пат. 456236; Frdl., **16**, 1363.
1019. Герм. пат. 554879; Frdl., **19**, 2175
1020. Фр. пат. 31422; C., **1927**, II, 340.
1021. Костов Д., C., **1939**, I, 698.
1022. Perrier M. G., Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 859 (1904).
1023. Фр. пат. 58738; C., **1955**, 7355.

1024. Литвиненко М. С., Носалевич И. М., Глузман Л. Д., Гиммельштейн Т. Е., Колтун Р. М., Кокс и химия, 3, 41 (1956).
1025. Аллен Г., Ван-Аллан Дж., Синтезы органических препаратов, Издатинлит, 1956, стр. 10.
1026. Петренко Г. П., Дашевский М. М., ЖПХ, **32**, 1126 (1959).
1027. Пат. США 2589655; С., **1953**, 5939.
1028. Герм. пат. 867725; С., **1955**, 3976.
1029. Герм. пат. 522173; С., **1931**, II, 915.
1030. Герм. пат. 485787; Frdl., **16**, 1466 (1931).
1031. Дашевский М. М., Петренко Г. П., ЖАХ, **14**, 375 (1959).
1032. Hopff H., Ohlinger H., Angew. Chem., **61**, 183 (1949).
1033. Wilson P. J., Iron, Coal Trad., **164**, 69 (1952).
1034. Ворожцов Н. Н. мл., Точилкин А. И., Хим. наука и пром. III, 403 (1958).
1035. Ворожцов Н. Н. мл., Точилкин А. И., Научные доклады Высшей школы, Хим., II, 322 (1959).
1036. Ворожцов Н. Н. мл., Точилкин А. И., Научные доклады Высшей школы, Химия, II, 325 (1959).
1037. Yamazaki Y., С., **1959**, 7765.
1038. Lam I., С., **1958**, 3871.
1039. Jurban P., РЖхим, 1960, 89567.
1040. Спицын А. К., Смирнов А. М., Сообщения Гипрококса, вып. 23, Металлургиздат, 1960, стр. 88.
1041. Англ. пат. 768267; С., **1958**, 8475.
1042. Пат. США 2795538; С., **1958**, 14208.
1043. Jurkiewiez Y., Janczur Y., Laskowska H., С., **1959**, 16477.
1044. Юркевич, Янчур, Ожеховская, Жонса, РЖхим, 1959, 38377.
1045. Кравченко В. М., Пастухова И. С., ДАН СССР, **111**, 355 (1956).
1046. Brown N., С., **1943**, II, 828.
1047. Levan A., Östergren W., С., **1943**, II, 1471.
1048. Пат. США 2777820; С., **1958**, 4368.
1049. Rule N., Hickinbottom W., J. Chem. Soc., **1959**, 2509.
1050. Bun-Hoi Hg. Ph., C. r., **220**, 236 (1845).
1051. Bun-Hoi Hg. Ph., C. r., **216**, 381 (1943).
1052. Карпухин П. П., Левченко А. И., ЖПХ, **52**, 1354 (1959).
1053. Пат. США 2820811; РЖхим, 1960, 10355.
1054. Cranides P., С., **1958**, 14289.
1055. Richter H., Stocker Fr., J. Org. Chem., **24**, 366 (1959).
1056. Giua M., Benedetti L., РЖхим, 1954, 27002.
1057. Wade D., Peters A., J. Chem. Soc., **1958**, 3504.
1058. Колесников Г. С., Синтез винильных производных, М., 1960, стр. 273.
1059. Литвиненко М. С., Носалевич И. М., Химические продукты коксования, Металлургиздат, 1962, стр. 46.
1060. Ковина И. М., Цукерваник И. П., РЖхим, 1964, 18Ж141.
1061. Lindsey A., Phillips M., РЖхим, 1962, 4Ж177.
1062. Wolff M., Przem. Chem., **41**, № 10, 541 (1962).
1063. Houer H., Peperle W., С., **1958**, 14009.
1064. Bier A., С., **1958**, 7416.
1065. Edwards W., Clarke G., Williamson A., Nature (London), **190**, 531 (1961).
1066. Бабин Е. П., Розенберг Б. О., Хімічна промисловість, № 8, 34 (1962).
1067. Ямада М., РЖхим, 1961, 22, Л23.

1068. Cairns Y., Hickinbottom W., J. Chem. Soc., 1962, 871.
1069. Ахмедов Ш. Т., Ученые записки Азербайджанского университета, № 1, 67 (1961).
1070. Кориев К. А., Шрубович В. А., Моздор Е. В., Чернявский Г. В., Укр. хим. ж., № 4, 432 (1963).
1071. Дашевский М. М., Малеваниая З. П., ЖОХ, 33, 1576 (1963).
1072. Карпухии П. П., Левченко А. И., Дудко Е. В., ЖПХ, 34, 1117 (1961).
1073. Левченко А. И., Карпухин П. П., авт. свид. 140424, РЖхим, 1962, 24Л419.
1074. Левченко А. И., авт. свид. 149418, Бюллетень изобрет., № 16, 23 (1962).
1075. Дашевский М. М., Шамис Е. М., Научные записки Одесского политехнического института, 40, 83 (1962).
1076. Дашевский М. М., Шамис Е. М., ЖОХ, 33, 1573 (1963).
1077. Anderson A., Anderson R., J. Org. Chem., 22, 1197 (1957).
1078. Callighan R., Tarker M., Wilt M., J. Org. Chem., 27, 765 (1962).
1079. Perrot R., Ansarti M., Bull. Soc. chim. France (5), 442 (1958).
1080. Дашевский М. М., Малеваиная З. П., ЖОХ, 34. № 213 (1964).
1081. Petit J., Strzlecki L., C. r., 254, 3, 489 (1962).
1082. Mayo P., Stoessl A., РЖхим, 1962, 20Ж162.
1083. Ваиаг Г. Я., Дубур Г. Я., ЖОХ, 1898 (1960).
1084. Dannenberg H., Rahman A., Ber., 88, 1405 (1955).
1085. Поздеева А. Г., РЖхим, 1964, 3П123.
1086. Treibs W., Heyner E., Ber., 94, 1925 (1961).
1087. Bachmann W., Sheehan J., J. Am. Chem. Soc., 63, 2598, (1941).
1088. Bun-Hoi N., Lavit D., Rec. trav. chim., 77, 724 (1958).
1089. Morrison D., J. Org. Chem., 25, 9, 1665 (1960).
1090. Strzelecka H., Simalty M., Siemiatycki, РЖхим, 1962, 3Ж113.
1091. Lang K., Zander M., Ber., 94, 1871 (1961).
1092. Callighan R., Tarker M., Wilt M., J. Org. Chem., 26, 1379 (1961); 27, 765 (1962).
1093. Petit J., Strzelecki L., C. r., 253, 2691 (1961).
1094. Minoru I., Isamu S., Экспресс-информация, 20, 245 (1961).
1095. Минору, Сэидзо С., РЖхим, 1962, 19Р50.
1096. Maneche Y., Danhäuser I., Angew. Chem., 73, 472 (1961).
1097. Безбородко Г. Л., Пласт. массы, № 1, 59 (1961).
1098. Ianezewski M., Podkoscielny W., РЖхим, 1959, 19431.
1099. Alcykutty A., Baliah V., J. Indian Chem. Soc., 32, 702 (1955).
1100. Кулик Г. В., Укр. хим. ж., № 5, 637 (1962).
1101. Дашевский М. М., ЖПХ, 32, 2749 (1959).
1102. Дашевский М. М., ЖОХ, 30, 1271 (1960).
1103. Дашевский М. М., Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, IV, 2, 232 (1961).
1104. Дашевский М. М., Петренко Г. П., ЖПХ, 34, 391 (1961).
1105. Точилкин А. И., диссертация, М., 1959.
1106. Левченко А. И., Пивненко В. П., Нагорная А. Н., ЖПХ, 896 (1962).
1107. Lacher Y., Ensley K., Tenge A., Park I., J. Org. Chem., 24, 1347 (1959).
1108. Каришин А. П., Кустол Д. М., ЖОХ, № 8, 2745 (1959).
1109. Garascia R., Batzis G., Kroeger Y., J. Org. Chem., 25, 7, 1271 (1960).

1110. Saikachi H., Tsuge O., РЖхим, 1961, 23Ж 221.
1111. Постовский И. Я., Липатова Л. Ф., ЖОХ, 32, 1067 (1962).
1112. Richter H., Weberg, J. Am. Chem. Soc., 80, 6446 (1958).
1113. Richter H., Feist W., J. Org. Chem., 25, 356 (1960).
1114. Дашевский М. М., Балыкина Е. П., Пупина Л. Н., Научные записки Одесского политехнического института, 40, 88 (1962).
1115. Rapoport H., Nilsson W., J. Am. Chem. Soc., 83, 4262 (1961).
1116. Левченко А. И., Мороз Р. А., Хімічна промисловість, № 2, 34 (1963).
1117. Jarboro T., Karr C., J. Org. Chem., 24, 1141 (1959).
1118. Moriconi E. и сотр., РЖхим, 1961, 2Ж43.
1119. Розенберг Б. А., Бодначук Р. Д., Дорофеенко Г. Н., Бабин Е. П., ЖОХ, 33, 1489 (1963).
11120. Розенберг Б. А., Джигирей Н. В., Дорофеенко Г. Н., Бабин Е. П., ЖОХ, 32, 3417 (1962).
1121. Johnson W., Glenn H., J. Am. Chem. Soc., 71, 1092 (1949).
1122. Wenham J., Whitehurst J., J. Chem. Soc., 1956, 3857.
1123. Wenham J., Whitehurst J., J. Chem. Soc., 1957, 4037.
1124. Точилкин А. И., Журн. ВХО им. Менделеева, VI, № 5, 591 (1961).
1125. Campaigne E., Bulbenio G., J. Org. Chem., 26, 4702 (1961).
1126. Ramirez F., Ramanathan N., J. Org. Chem., 26, 3041 (1961).
1127. Матей И. и сотр., Журн. ВХО им. Менделеева, VII, № 3, 348 (1962).
1128. Matei I., Lixandru T., Comanita E., РЖхим, 1962, 8Ж181.
1129. Matei I., Lixandru T., Comanita, РЖхим, 1963, 2Ж37.
1130. Staudinger H., Goldstein H., Schlenker E., Helv. chim. acta, 4, 342 (1935).
1131. Schiedt B., J. prakt. Chem., 157, 203 (1941).
1132. Гейта Л. С., Ванаг Г. Я., ЖОХ, 28, 2801 (1958).
1133. Eistert B., Schönberg A., Chem. Ber., 95, 2416 (1962).
1134. Gruberski T., C., 1959, 9097.
1135. Вольфкович С. И., Егоров А. П., Эпштейн Д. Д., Общая химическая технология, т. I, Госхимиздат, 1952, стр. 199.
1136. Gilbert G., Lindsey A., C., 1957, 10510.
1137. Stateczny W., C., 1960, 17459.
1138. Furst M., Kallmann H., Bown F., C., 1957, 13599.
1139. Yshiguro T., Chiba T., Gotoh N., C., 1959, 2744.
1140. Chan J., Lefevre K., C., 1959, 9846.
1141. Gershbein L., C., 1959, 12575.
1142. Fischer H., C., 1959, 8690.
1143. Ramanathan K., C., 1957, 9129.
1144. Пат. США 2938058; РЖхим, 1961, 12Л130.
1145. Имото Минору и сотр., РЖхим, 1963, 17С83.
1146. Имото Минору, Хуан Цин-Юнь, Курая Тадао, РЖхим, 1964, 1С107.
1147. Титов В. С., Пласт. массы, № 4, 15 (1959).
1148. Lindsey A., C., 1959, 9685.
1149. Доналдсон Н., Химия и технология соединений нафталинового ряда, перев. с англ., Изд. «Химия», 1963.
1150. Сидорова Н. Г., Саидова Ф. М., ЖОХ, 33, 2213 (1963).
1151. Сидорова Н. Г., Саидова Ф. М., ЖОХ, 34, 38 (1964).
1152. Цукерваник И. П., Ким Х., Курбатова А. С., ЖОХ, 33, 234 (1963).
1153. Сыч Е. Д., Укр. хим. ж., 22, вып. I, 80 (1956).
1154. Nightingale D., Brooker R., J. Am. Chem. Soc., 72, 5539 (1950).
1155. Clar E., Lang K., Schulzkiesow H., C., 1957, 13339.
1156. Reid D., Stafford, W., Ward I., J. Chem. Soc., 1955, 1193.

1157. Кретов А. Е., Стерина Е. З., ЖПХ, 36, № 5, 1154 (1963).
1158. Campbell I., Lindsey A., C., 1958, 2460.
1159. Cooper R., Gilbert I., Lindsey A., C., 1958, 11552.
1160. Lam G., C., 1960, 1882.
1161. Голубева А. В., Неймарк О. М., Усманова Н. Ф., Сивогракова К. А., Безбородко Г. Л., Меерзои А. А., Пласт. массы, 7, № 8, 3 (1960).
1162. Wolff M., Przem. Chem., 42, № 1, 34 (1963).
1163. Чорномордик Е. Я., Кокс и химия, № 2, 43 (1963).
1164. Reid D., C., 1959, 9174.
1165. Герм. пат. 1020321; C., 1958, 7263.
1166. Fremery M., Fields E., J. Org. Chem., 28, 2537 (1963).
1167. Дорофеенко Г. Н., Бабин Е. П., Розенберг Б. А., Осипов О. А., Каширенинов О. Е., Изв. высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 5, № 5, 804 (1962).
1168. Ueberreiter K., Krull W., C., 1958, 440.
1169. Ueberreiter K., Krull W., C., 1959, 13496.
1170. Ueberreiter K., Krull W., C., 1959, 14120.
1171. Imoto M., Saotome K., C., 1959, 13188.
1172. Imoto M., Saotome K., C., 1960, 10961.
1173. Англ. пат. 754086; C., 1958, 13138.
1174. Mohoreie G., C., 1960, 2201.
1175. Chen Catherine, Shia S., J. Polymer Sci., 62, 38 (1962).
1176. Slongh W., C., 1959, 14750.
1177. Баландина В. А., Давыдова З. Ф., Пласт. массы, № 3, 65 (1962).
1178. Соловейчик Л. С., Николаева А. П., Зав. лаб., 23, № 8, 916 (1957).
1179. Безуглый В. Д., Дмитриева В. Н., Батовская Т А., ЖАХ, 17, № 1, 109 (1962).
1180. Peters A., Walker D., J. Chem. Soc., 1956, 1429.
1181. Wolinski J., Roczn. Chem., 37, № 1, 81 (1963).
1182. Pirs M. Dolar D., Mohoreie J., C., 1960, 3132.
1183. Dewar M., Fahey R., J. Am. Chem. Soc., 84, 2012 (1962).
1184. Letsinger R., Gilpin I., Vullo W., J. Org. Chem., 27, № 2, 672 (1962).
1185. Carpignano R., Gazz. chim. ital., 86, 132 (1956).
1186. Захарова Т. Н., Авояи Р. Л., Стручков Ю. Т., Ж. структ. хим., 4, № 6, 928 (1963).
1187. Каришин А. П., Кустол Д. М., ЖОХ, 34, 1001 (1964).
1188. Saikachi H., Tsuge O., C., 1960, 6831.
1189. Saikachi H., Tsuge O., Yoshimura K., C., 1960, 7507.
1190. Dornow A., Fust K., Jordan H., Ber., 90, 2124 (1957).
1191. Пат. США 2771349, 2780550; C., 1958, 885.
1192. Каришин А. П., Кустол Д. М., ЖОХ, 34, 1292 (1964).
1193. Crawford H., J. Org. Chem., 28, № 11, 3082 (1963).
1194. Hauptmann S., Wild J., Schmitzker M., Franke L., Dietrich K., Z. Chem., 3, № 4, 147 (1963).
1195. Фр. пат. 67355; C., 1959, 9737.
1196. Танигаки, Имото, РЖхим, 1964, 7Б642, 7Б649.
1197. Мощинская Н. К., Вишневецкий В. М., Хімічна промисловість, № 1, 54 (1964).
1198. Wolf M., Przem. Chem., 41, № 7 (1962).
1199. Ахмедов Ш. Т., Халилова Р. А., РЖхим, 1964, 6Ж181.
1200. Gunstone F., Morris Z., C., 1959, 15314.
1201. Goto N., Nagai I., C., 1960, 7835.
1202. Morrison D., J. Org. Chem., 23, 33, 1958.

1203. Hauptmann S., Franke L., J. prakt. Chem., **19**, № 3, 180 (1963).
1204. Герм. пат. 1002857; С., **1960**, 13560.
1205. Пат. США 2819974; С., **1959**, 4656.
1206. Chigi E., Drusiani A., РЖхим, 1960, 17827.
1207. Chigi E., Drusiani A., Plessi L., РЖхим, 1964, 7Ж191.
1208. L'Brien S., Smith D., J. Chem. Soc., **1963**, 2905.
1209. Campbell N., Davison P., Elliot M., Leaver D., Stafford W., J. Chem. Soc., **1963**, 1511.
1210. Fiesselmann H., Ehmann W., Ber., **91**, 1706 (1958).
1211. Fuson R., Griffin G., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1941 (1957).
1212. Ried W., Urschel A., Ber., **91**, 3459 (1958).
1213. Chatterjea I., Prasad K., C., **1959**, 16317.
1214. Sparatore F., C., **1959**, 6803.
1215. Фридман С. Г., ЖОХ, 28, 3078 (1958).
1216. Guha S., Chem. Ber., **95**, № 6, 1569 (1962).
1217. Плакидин В. Л., Кретов А. Е., ЖПХ, **33**, 968 (1960).
1218. Плакидин В. Л., Троянов И. А., Хімічна промисловість, № 2, 79 (1963).
1219. Пат. ФРГ 1019296; С., **1958**, 11668.
1220. Гейта Л. С., Виниг Г. Ю., С., **1960**, 13007.
1221. Eistert B., Selzer H., Chem. Ber., **96**, № 1, 314 (1963).
1222. Tsuge O., Tashiro M., РЖхим, 1964, 6Ж261.
1223. Ishikawa, Ito I. I., Negors K., Higama H., РЖхим, 1961, 3Ж120.
1224. Пат. США 2966513; РЖхим, 1962, 1Л140.
1225. Комлева А. И., Музыченко Л. А., Ван Цзяньфын, Жемжур А. И., Захарова В. И., Нефтехимия, № 5, 756 (1962).
1226. Бельг. пат. 525660; С., **1958**, 561.
1227. Пат. ФРГ 1002316; РЖхим, 1959, 24393П.
1228. Ямасита Дзюидзо и сотр., РЖхим, 1963, 14Ж125.
1229. Letsinger R., Gilpin I., Vullo, J. Org. Chem., **27**, № 2, 672 (1962).
1230. Mitfhell W., Topson R., Vaugham I., J. Chem. Soc., **1962**, 2526.
1231. Yamazaki Y., C., **1959**, 4767.
1232. Nightingale D., Wagner W., J. Org. Chem., **25**, 32 (1960).
1233. Buu-Hoi N., Jacquignon P., C. r., **249**, 717, 1909 (1959).
1234. Buu-Hoi N., Jacquignon P., C., **1960**, 11958.
1235. Jacquignon P., Buu-Hoi Ng. Ph., Desgardin G., РЖхим, 1962, 22Ж136.
1236. Пат. ФРГ 1005971; С., **1958**, 266.
1237. Prelog, Schneider, Helv. chim. acta, **32**, 1632 (1949).
1238. Cook I., Hewett C., J. Chem. Soc., **1934**, 365.
1239. Абизова З. Х., Ходжаев Г., Узб. хим. ж., № 6, 49 (1958).
1240. Cameran, Cook, Graham, J. Chem. Soc., **1945**, 286.
1241. Кулик Г. В., Укр. хим. ж., 28, № 9, 1100 (1962).
1242. Кулик Г. В., Укр. хим. ж., **29**, № 5, 521 (1963).
1243. Николаев А. Ф., Ушаков С. Н., Изв. АН СССР, ОХН, № 10, 1235 (1957).
1244. Ames D., Grey T., J. Chem. Soc., **1955**, 3518.
1245. Голл. пат. 88486; С., **1959**, 15136.
1246. Campbell N., McKail I., Muir I., Chem. Ind., **1952**, 739.
1247. Ambros M., Hugh D., J. Org. Chem., **25**, N 3, 457 (1960).
1248. Yamazaki Y., РЖхим, 1961, 7Ж128.
1249. Пат. ФРГ 1046622; С., **1959**, 11734.
1250. Пат. ФРГ 1068260; РЖхим, 1961, 12Л129.

1251. Каришин А. П., Баклан В. Ф., ЖОХ, 29, 3048 (1959).
1252. Okazaki M., Kasai T., C., 1959, 7765.
1253. Okazaki M. и сотр., C., 1959, 11235.
1254. Okazaki M. и сотр., C., 1959, 15659.
1255. Yamazaki Y., C., 1959, 7765.
1256. Goto N., Nagai J., РЖхим, 1959, 67921.
1257. Goto N., Nagai J., C., 1960, 7834.
1258. Goto N., Nagai J., РЖхим, 1962, 12Ж176.
1259. Sasayma H., Chem. Abst., 1954, 11168a, 12393a.
1260. Morita Sh., C., 1960, 10560.
1261. Каришин А. П., Кустол Д. М., ЖОХ, 31, 1655 (1961).
1262. Герм. пат. 489571; C., 1930, 11, 468.
1263. Пат. США 1891148; C., 1933, 11, 448.
1264. Buchta E., Kiessling D., Naturwiss., 48, 302 (1961).
1265. Awad W., Aly O. O., J. Org. Chem., 25, 1872 (1960).
1266. Aly O., Awad W., Islam A., J. Org. Chem., 23, 1624 (1958).
1267. Letsinger R., Vullo W., Hussey A., C., 1960, 773.
1268. Плакидин Вал. Л., Резниченко В. В., Укр. хим. ж., 26, № 6, 733 (1960).
1269. Vasilin G., Barbulescu N., РЖхим, 1958, 28739.
1270. Пат. ФРГ 1023169; C., 1958, 11105.
1271. Kooh H., Moller K., Angew. Chem., 73, № 7, 240 (1961).
1272. King J., McMillan F., J. Am. Chem. Soc., 68, 2335 (1946).
1273. Guha S., Sinha A., C., 1960, 8856.
1274. Каришин А. П., Укр. хим. ж., 23, № 5, 651 (1957).
1275. Каришин А. П., Кустол Д. М., ЖОХ, 29, 2241 (1959).
1276. Каришин А. П., ЖОХ, 32, 3142 (1962).
1277. Каришин А. П., Кустол Д. М., ЖОХ, 33, 203 (1963).
1278. Guha S., Chatterjea I., Mitra A., C., 1960, 5152.
1279. Dutta P., Mandal D., C., 1960, 16941—2.
1280. Sinha Arun Kumar, РЖхим, 1963, 3Ж190.
1281. Швейц. пат. 107133—5; C., 1925, II, 860.
1282. Англ. пат. 897436; РЖхим, 1963, 19Т499П.
1283. Порай-Кошиц А. Е., Чижевская И. И., ЖОХ, 26, 1950 (1956).
1284. Каришин А. П., Кустол Д. М., ЖОХ, 29, 1928 (1959).
1285. Каришин А. П., ЖОХ, 33, 3290 (1963).
1286. Сыч Е. Д., Шулежко А. А., Киприанов А. И., Укр. хим. ж., 28, N 2, 213 (1962).
1287. Стеценко А. В., Кравец Л. И., Укр. хим. ж., 30, № 1, 75 (1964).
1288. Фр. пат. 1111620; C., 1958, 13107.
1289. Фр. пат. 1145490; C., 1959, 7971.
1290. Пат. ФРГ 1048374; C., 1959, 11737.
1291. Фр. пат. 1170617; C., 1960, 11121.
1292. Фр. пат. 1199729; РЖхим, 1961, 9Л210.
1293. Англ. пат. 399724; C., 1934, 1, 467.
1294. Aricut I., Marhan I., РЖхим, 1962, 15Ж240
1295. Красовицкий Б. М., Кравченко Э. Ф., Шевченко Э. А., ЖПХ, 36, 1370 (1963).
1296. Ямадзаки, Ясуо, РЖхим, 1963, 24Н103.
1297. Ямадзаки, РЖхим, 1963, 21Ж216.
1298. Dutta P., Mandal D., C., 1959, 6125.
1299. Глузман Л. Д., Столяренко Л. П., РЖхим, 1964, 10Н103.
1300. Brooks C., Hopkins R., Young L., C., 1960, 14053.
1301. Герм. пат. 659638; C. A., 1938, 32, 6879.
1302. Такуэти Цугио, Фурусова Мотохиси, Сорита Харуко, РЖхим, 1964, 15Г143.

1303. Халилова Р. А., Ахмедов Ш. Т., Гаджиев Г. Ю., РЖхим, 1964, 15Ж219.
1304. Розенберг Б. А., Бодиарчук Р. Д., Дорофеенко Г. Н., Бабич Е. П., Бюллетень изобрет., № 11 (1964).
1305. Мурата Кадзуя, Кувата Хирому, РЖхим, 1964, 17Н230.
1306. Денисова Л. И., Морозова Н. А., Плахов В. А., Точилкин А. И., ЖОХ, № 2, 519 (1964).
1307. Митогути Хиросо, Мурата Кадзуя, РЖхим, 1964, 24Н156.
1308. Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т., Ж. структ. хим., 2, № 6, 725 (1961); 4, № 4, 631 (1963).
1309. Ахмедов Ш. Т., Халилова Р. А., Салимов М. А., РЖхим, 1965, 1Ж21.
1310. Нагаи Иосио, Гото Набуюки, РЖхим, 3Ж190.
1311. Кориев К. А., Шрубович В. А., Черниявский Г. В., Укр. хим. ж., № 8, 840 (1963).
1312. Jacquignon P., Buu-Hoi N., Bull. Soc. chim. France, 1964, 646.
1313. Lang K., Zander M., Ber., 94, 1871 (1961).
1314. Wolinski I., РЖхим, 1964, 19Ж165.
1315. Dannenberg H., Dannenberg-Dresler D., Ber., 89, 1326 (1956).
1316. Захарова Г. Н., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т., Ж. структ. хим., 4, № 6, 928 (1963).
1317. Дашевский М. М., Петренко Г. П., Научные записки Одесского политехнического института, 20, 47, 1960.
1318. Пац Б. М., Ниссенбаум Г. И., Федорова Л. Я., Кокс и химия, № 10, 49 (1939).
1319. Григорьев С. М., Глузман Л. Д., Иванушкина В. А., Браславская Д. Е., Кокс и химия, № 10/11, 54 (1939).
1320. Richter H., Stocker Fr., J. Org. Chem., 24, N 2, 214 (1959).
1321. Moszew J., Jasinska W., Roczn. Chem., 32, 129 (1958).
1322. Дашевский М. М., Малеванная З. П., Ж. орг. хим., I, вып. 7, 1272 (1965).
1323. Пат. ФРГ 1154799; С. А., 60, 2873 (1964).
1324. Левченко А. И., Супрун В. З., авт. свид. 170518, Бюллетень изобрет., № 9, 26 (1965).
1325. Левченко А. И., Супрун В. З., авт. свид. 170519, Бюллетень изобрет., № 9, 26 (1965).
1326. Пат. США 2966513; С., 1962, 6970.
1327. Hayward L., Csizmadia I., РЖхим., 1965, 10Ж10.
1328. Столяренко Л. П., Глузман Л. Д., Кокс и химия, № 8 46 (1965).
1329. Толстов Ю. М., Русьянова Н. Д., Шамшурин П. И., Кокс и химия, № 8, 33 (1965).
1330. Dolar D., Mohorčič G., Pirš M., Makromol. Chem., 84, 108 (1965).
1331. Каришин А. П., Самусенко Ю. В., Ж. орг. хим., I, вып. 6, 1003 (1965).
1332. Gordon H., Huraux M., C., 1960, 3493.
1333. Matei I., Lixandru T., Păstrăvany M., Dumitrin M., РЖхим, 1965, 6Н193.
1334. Hume I., Jenkins G., РЖхим, 1965, 18Б187.
1335. Точилкин А. И., Ворожцов Н. Н., Проблемы органического синтеза, 1965, 156.
1336. Точилкин А. И., Проблемы органического синтеза, 1965, 163.
1337. Ried W., Angew. Chem. 76, 940 (1964).
1338. Tsuge Otohiko, Tashiro Masashi, РЖхим, 1966, 5Ж317.

1339. Денисова Л. И., Морозова Н. А., Плахов В. А., Точилкин-А. И., Ж. орг. хим., вып. 1, 30 (1966).
1340. Morel I., Mollier I., C. r., **260**, № 2, 5300 (1965).
1341. Balzani V., Drusiani A., Maggi L., РЖхим, 1966, 24Ж6.
1342. Bertoluzza A., Marinangeli A. M., РЖхим, 1966, 1Ж7.
1343. Bertoluzza A., Marinangeli A. M., РЖхим, 1966, 3Ж2.
1344. Midori Iamada, C., **1964**, 228.
1345. Lukowczyk B., Iunghaus W., J. parkt. Chem., **24**, № 3/4, 148 (1964).
1346. Каришин А. П., Соломаха Л. А., Ж. орг. хим., **1**, вып. II, 2062 (1965).
1347. Boyd R., Christensen R., Pua R., J. Am. Chem. Soc., **87**, № 16, 3554 (1965).
1348. Пат. ФРГ, 1164005; РЖхим, 1966, 10Н182.
1349. O'Brien S., Smith D., J. Chem. Soc., **1963**, 2905.
1350. Ormaniec W., Iwanicka T., РЖхим, 1966, 6Г200.
1351. Докунихин Н. С., Ворожцов Г. Н., Ж. орг. хим., вып. 1, 148 (1966).
1352. Дашевский В. Г., Ж. структ. хим., 7, № 1, 93, 1966.
1353. Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т., Дашевский В. Г., Ж. структ. хим., 7, № 2, 306 (1966).
1354. Каришин А. П., Кривошапко Н. Г., Особин Д. Н., Лисенко Г. М., Ж. орг. хим., вып. 6, 1055 (1966).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

29—1846

Диамины в синтезе красителей 195 сл., 198, 209, 210

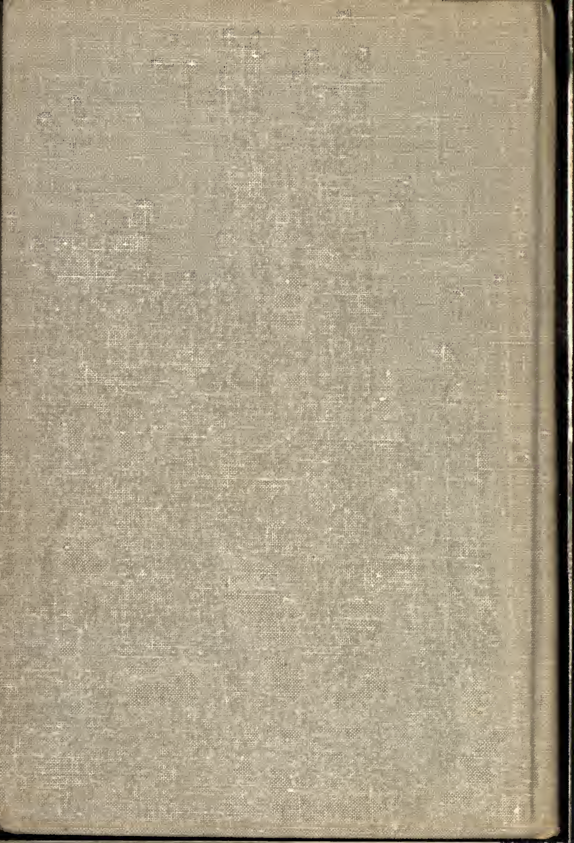
Моисей Миронович Дашевский
АЦЕНАФТЕН

М., Издательство «Химня», 1966 г.
460 с. УДК 547.678.2

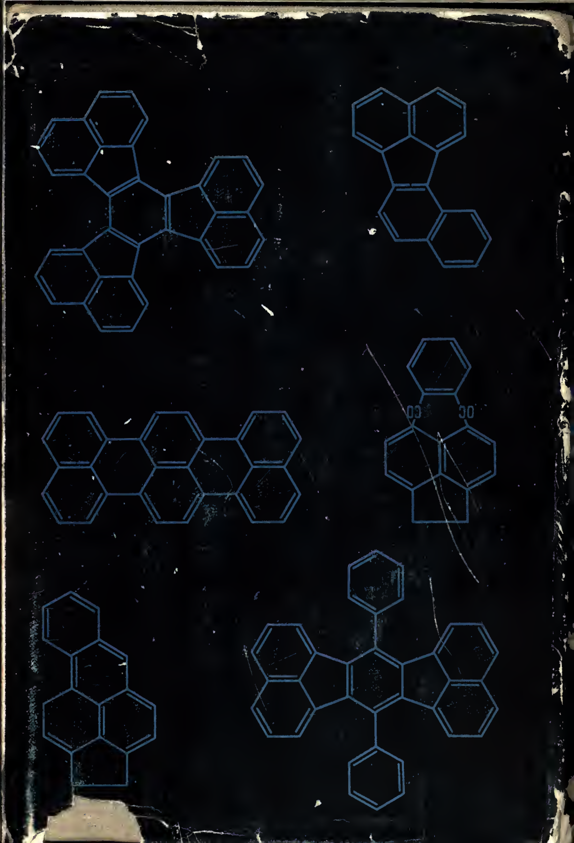
Редактор *О. В. Брагин*
Техн. редактор *Л. А. Пантелеева*
Художиик *К. М. Егоров*
Корректор *Г. А. Быковская*

Т 10069.—Подписано к печати 15/IX 1966 г.
Формат бумаги 60×90$^1/_{16}$. 14,375 бум. л.—28,75 печ. л.
Уч.-нзд. л. 33,85. Тираж 3000 экз
Типогр. бум. № 1. Ки. торг. иид. 2-5-3.
Темплаи 1966 г., № 8. Цеиа 2 р. 36 к. Зак. 1846

Московская типография № 21 Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР. Москва. 88, Угрешская, 12.



Цена 2р. 36к



Замеченные опечатки н ошнбкн

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
34	11—12 сверху	4-тетрафтенона-4	тетрафтенона-4
196	4 сверху	диалкилмалеиновой	днамнномаленновой
202	4 сверху	Н. Н. Ворожцов мл.	Н. Н. Ворожцов ст.
214	3-й столбец, 4 сверху	нафтола	нафтенола
221	4-й столбец, 1 снизу	248	—
371	4-й столбец, 5—6 снизу	(т. кип. 278—282)	(т. кнп. 278—282/12 *мм*)
385	4-й столбец, 1 снизу	324—225	324—325
397	4-й столбец, 1 снизу	(т. кип. 230—235)	(т. кнп. 230—235/0,05 *мм*)
406	2-й столбец, 1 сверху	C	OC—C—

М. М. Дашевский, Зак. 1846.